

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Micro-y nanoestructuras de TiO_2 dopado con elementos de interés
tecnológico: síntesis, caracterización y simulación de defectos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Geraldo Cristian Vásquez Villanueva

Directores

Ana Isabel Cremades Rodríguez
David Maestre Varea

Madrid, 2015

Micro- y nanoestructuras de TiO₂ dopado con elementos de interés tecnológico: síntesis, caracterización y simulación de defectos



G. Cristian Vásquez Villanueva

Departamento de Física de Materiales

Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de los doctores:
Ana Isabel Cremades Rodríguez

y

David Maestre Varea

Memoria presentada para la obtención del grado de

Doctor en Física

Madrid, 2015

*A mis padres,
a mis hermanas,
a Diana*

Agradecimientos

En este espacio quiero dejar constancia de lo satisfecho que me siento con el trabajo realizado durante los últimos años que he dedicada para la realización de esta tesis. Todo empezó enviando un correo al Prof. Javier Piqueras, en un intento de “*meter las narices*” en un puesto fuera de plazo y a un campo de la física (algo) desconocido en ese momento para mí, como es la física de los materiales. De esta forma quiero agradecer a mi directora Ana Cremades y al director del grupo Javier Piqueras por la confianza que depositaron en mi desde un principio. Por supuesto que también agradezco a mi director, David Maestre, por el tiempo que ha dedicado en mí para enseñarme el funcionamiento del laboratorio y equipos, su paciencia, motivación y el positivismo que transmite. Forman un equipo que siempre ha valorado el trabajo bien hecho sobre el resto de las cosas, permitiéndome crecer como investigador. Y cómo no, los buenos ratos que hemos pasado discutiendo los resultados o esperando a que lleguen las pizzas en el sincrotrón. También agradezco el buen trato que me ha dado el resto del personal del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos, tanto de profesores (Bianchi, Carlos, Pedro, Paloma, Ana U., Emilio y Yanicet) como de los compañeros (María, Javi B., Teresa, Belén S., Iñaki, Miguel y Félix), con los que he compartido años de microscopios, rotatorias, hornos y láseres. A todos les deseo lo mejor en sus nuevos proyectos de investigación, y a los que aún no han terminado, les deseo mucha suerte (y paciencia) en el camino que les queda. El compañerismo del laboratorio ha pasado a ser una verdadera amistad, que espero que no se quede en estas páginas ni en las páginas de agradecimientos de ninguna tesis.

También agradezco el trabajo de Andrea Peche-Herrero, Julio Ramírez-Castellanos y José M. González-Calbet. Sé que sin vuestra colaboración

esta tesis ocuparía la mitad de espacio. Ha sido un placer trabajar con vosotros, y espero que así siga siendo en el futuro. De la misma forma, a Carlos Bueno tengo que agradecerle su colaboración para la obtención de algunas medidas así como el entusiasmo con el que siempre me ha recibido.

A los técnicos del laboratorio agradezco la asistencia que nos dan, facilitándonos el trabajo, y a mucha más gente del Departamento de Física de Materiales, y visitantes, con los que me he sentido muy querido y a los que yo también quiero un montón. Para evitar dejarme a nadie en el tintero, voy a esperar que ellos mismos se sientan agradecidos cuando lean estas líneas. Bien saben que si no aparecen todos, es porque son muchos y hay que ahorrar papel. De los que difícilmente me voy a olvidar va a ser de los compañeros con los que he compartido despacho, que por suerte han sido muchos durante este tiempo, con los que hemos compartido buenos momentos durante las horas de “trabajo”, durante la hora de la comida, en el parque o en cualquier momento dentro y fuera de la universidad.

I also would like to thank Smagul Karazhanov, Sean Eric Foss (Head of Department) and the Solar Department staff of the Institute for Energy Technology (IFE), for giving me the opportunity to work there for three months. Thanks to Smagul I have new skills for researching on materials. I have never thought that I could learn about DFT so fast, and you have been able to teach me in three months! I would like to thank Alba, Alín, Azat and Thibaut for the good moments as well.

Le agradezco a mi familia el apoyo y ánimos que me han dado en todo momento. A mis padres Hernán y Lucía por quererme y enseñarme tanto, y porque sé que esta tesis os hace tanta ilusión como a mí. A mis hermanas Gretna, Romy, Sylvia y Sonia por tratarme siempre como tanto cariño. Romy, tú vales mucho más de lo que piensas y eres una de las personas más trabajadoras que conozco, así que mucho ánimo en el tramo que te queda. Sabes que siempre puedes contar con mi ayuda cuando la necesites. A mis primos (ceranos) Dafne, Jaime, Gloria y Emanuel, por hacerme sentir más cerca de toda la familia que se encuentra en Perú.

A Diana tengo que agradecerle haber aparecido en mi vida, tan espontáneamente, sin que me lo espere. El giro que han dado nuestras vidas en estos años nunca nos lo habríamos imaginado, y que siga siendo así. Tu apoyo y paciencia han sido muy importantes para mí.

No me puedo olvidar de los buenos amigos que he conocido durante la carrera con los que he compartido horas, y horas, y horas, y horas... de Arkham Horror, partidas de Halo, Guitar Hero, StarCraft en red,... los días anteriores a los exámenes de la facultad. Os deseo lo mejor (Gabri, Jero y Andrés).

A Niko, Jorge y Tere les agradezco la cara de ilusión que van a poner mientras leen estas líneas, y porque sé que es lo primero (único) que van a buscar al abrir mi tesis.

A mis amigos de toda la vida, por supuesto, Carlos, Azahara, Rafa, Irene, Oscar, Sandra, Jony y Mato. Cada uno haciendo cosas “*de su padre y de su madre*” pero que en el fondo seguimos siendo los mismos de siempre. Gracias por estar siempre ahí.

Finalmente agradezco el apoyo económico proporcionado por el MINECO (CSD2009-00013), al NILS Mobility Project (ES07 – EEA Grants)(008-ABEL-CM-2013) y a la Universidad Complutense de Madrid.

Resumen

En esta memoria de tesis se muestran y discuten los principales resultados de la investigación realizada en micro- y nanoestructuras de TiO_2 puro y dopadas con V, Cr, Mn, Fe y Al. El TiO_2 es un óxido semiconductor que destaca sobre otros materiales similares por sus excelentes propiedades ópticas, electrónicas, físico-químicas, estabilidad térmica, baja toxicidad y bajo coste, lo que ha permitido emplearlo en una gran variedad de aplicaciones electrónicas y opto-electrónicas, fotocatalíticas, magnéticas o biológicas. El campo de aplicaciones del TiO_2 se puede ampliar o mejorar mediante el control de las dimensiones y morfología, así como de los defectos intrínsecos y dopado.

En este trabajo se han estudiado nanopartículas (np) de TiO_2 en fase rutilo sin dopar y dopadas con V, Cr y Mn, y np en fase anatasa sin dopar y dopadas con Fe y Al. Ambas fases se han sintetizado por un método denominado “*Liquid Mix*” en el que se emplean precursores poliméricos. La facilidad para la difusión catiónica que caracteriza este método en fase líquida permite obtener np con altos contenidos de dopante y gran homogeneidad microestructural. Para la obtención de micro- y nanoestructuras alargadas se ha empleado el mecanismo vapor-sólido (VS) que permite obtener material de alta pureza en ausencia de catalizadores o sustratos externos. Las técnicas empleadas para caracterizar las estructuras están basadas principalmente en las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) y barrido (SEM) y en espectroscopías como la catodoluminiscencia (CL), fotoluminiscencia (PL), Raman UV (325 nm) y VIS (633 nm), dispersión en energías de rayos X en un SEM (EDS-SEM), difracción de rayos X (XRD), difracción de electrones retrodispersados (EBSD-SEM), fotoelectrones emitidos (XPS), y absorción de Rayos-X (XAS). Empleando la teoría del funcional de densidad (DFT) se han estudiado defectos estructurales de tipo vacante de oxígeno y sustitución catiónica en la densidad de estados electrónicos (DOS) y se han comparado las simulaciones con resultados experimentales.

En el estudio de las np de TiO_2 (rutilo) realizado mediante XRD y TEM se ha comprobado que las np son monofásicas y se ha observado la influencia del dopante en

las dimensiones de las partículas, siendo mayor en las muestras dopadas con V (cientos de nm) y menor en las muestras dopadas con Cr (decenas de nm). Los resultados de espectroscopía Raman han permitido estudiar los efectos producidos por los dopantes en los modos vibracionales del TiO_2 siendo algunos de ellos especialmente sensibles a la incorporación de los dopantes en las regiones de bajas ($\sim 140 \text{ cm}^{-1}$) y altas energías de vibración ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$). Estos resultados se pueden relacionar con la relajación de las reglas de selección Raman, que en muchos estudios no son considerados o se asocian tan sólo a efectos relacionados con la baja dimensionalidad, lo que hemos podido descartar con un estudio sistemático de las nanopartículas y su comparación con material policristalino de mayor tamaño de grano y monocristalino. El estudio de CL ha revelado la gran influencia de los dopantes en las bandas de luminiscencia características del rutilo (en torno a 1,5, 2,5 y 3 eV) además de una reducción de la señal de luminiscencia total al aumentar la concentración de dopante en las muestras. Combinando el estudio de CL con los resultados obtenidos con XPS y XAS se ha podido determinar el estado de oxidación más probable de los iones en la red del TiO_2 rutilo, correspondiendo a V^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} y Mn^{2+} . El estudio XAS ha permitido estimar la influencia de los dopantes en el entorno cristalino del Ti analizando el desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) y las distorsiones tetragonales ($|\delta_1|$). Estos resultados son novedosos debido a la escasa información existente de estas propiedades físicas, así como su comportamiento y evolución con la incorporación de dopantes.

Las muestras de np de TiO_2 (anatasa) presentan en general dimensiones inferiores a las np de rutilo. Los resultados de XRD y TEM indican que las np de anatasa son monofásicas y presentan dimensiones del orden de 4 a 6 nm en las muestras puras y dopadas con Fe (hasta 20 %) y en torno a 10 nm en las muestras dopadas con Al (hasta 30 %). El estudio Raman ha permitido observar efectos de desorden debidos a la baja dimensionalidad de las np así como efectos relacionados con el tipo dopante, siendo la región en torno a 820 cm^{-1} , asociada a un modo armónico y a vibraciones Ti–O apicales, la más sensible al dopado con Fe y Al. Estos resultados resultan de interés científico debido a que esta región del espectro Raman del TiO_2 está prácticamente inexplorada por otros investigadores.

La transición de fase anatasa-rutilo (ART) se ha estudiado mediante dos métodos diferentes. En el primer método se ha inducido la ART térmicamente y se ha estudiado la evolución de los patrones XRD en función de la temperatura. Se ha observado un

incremento de la temperatura de inicio de la ART en las np sin dopar de 800 °C, frente a los 600–700 °C que se puede encontrar en la literatura, mientras que en las dopadas con Al (10 %) asciende hasta 920 °C, y en las dopadas con Fe (20 %) disminuye hasta 600 °C. Para obtener información de la influencia de los dopantes y los defectos involucrados en la inhibición (en el caso de Al) o promoción (en el caso de Fe) de la ART se han realizado estudios de PL y XPS que ponen de manifiesto la importancia de los defectos Ti^{3+} y vacantes de oxígeno durante la ART. Los resultados obtenidos han dado lugar a la presentación de una patente (OEPM P201400722) centrada en la síntesis de TiO_2 dopado con Al o Fe con control cuantitativo de fase.

En el estudio de la ART inducida mediante irradiación láser UV se ha observado que en las muestras dopadas con Fe se acelera el proceso reduciendo el tiempo necesario para la transición de fase hasta en tres órdenes de magnitud, pasando de más de 6 h en las muestras sin dopar, a 20 segundos en las dopadas con 20 % de Fe. Esto nos ha permitido desarrollar una técnica y presentar una patente (OEPM P201400759) de estampado con láser para el diseño de patrones con resolución micrométrica transformando la fase del TiO_2 de forma local sin dañar la superficie de la muestra y sin la necesidad de máscaras o tratamientos térmicos adicionales.

El estudio morfológico de las muestras de TiO_2 (rutilo) crecidas a partir de tratamientos térmicos VS muestran que empleando Ti metálico como precursor se obtiene una gran densidad de nanoestructuras escalonadas, mientras que empleando TiN se ha observado una gran variedad de morfologías como nanohilos, varillas con facetas escalonadas, hojas, puntas de flecha, microespadas y placas. El método VS nos ha permitido obtener morfologías apenas estudiadas para el TiO_2 . La obtención de estructuras de crecimiento bidimensional (hojas o placas) podría ampliar la aplicabilidad del TiO_2 . Empleando $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ se han obtenido estructuras de TiO_2 dopado con Cr compuestas por varillas con facetas escalonadas y nanopuntas, mediante tratamientos a temperaturas inferiores a 900 °C. En tratamientos a mayor temperatura (1250–1300 °C) se han obtenido microtubos y varillas de sección cuadrada o rectangular empleando tanto $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ como np de TiO_2 dopado con Cr como material precursor. Mediante las técnicas EBSD y Raman polarizado se ha podido comprobar que las microestructuras son monocristalinas y están formadas por superficies que corresponden a la familia $\{110\}$ y crecen a lo largo de la dirección $[001]$ del rutilo. En la literatura no está reportado el crecimiento de microtubos monocristalinos dopados con Cr. En nuestro caso se

han conseguido microtubos dopados con hasta $\sim 3\%$ cat. de Cr, pudiendo controlar la concentración variando tanto el tiempo de los tratamientos térmicos VS como variando la concentración de Cr en el polvo precursor.

La particular morfología de los microtubos ha permitido estudiar la incorporación del Cr en los planos (110). Para ello se ha realizado un estudio de Raman polarizado donde se ha podido confirmar que los efectos observados en la región de baja (110 cm^{-1}) y alta energía (826 cm^{-1}) se deben a una relajación de las reglas de selección Raman. En nuestro caso se han asociado estos modos a la activación de las ramas LO (811 cm^{-1}) y TO (167 cm^{-1}) del modo activo IR A_{2u} . También se ha demostrado que el modo de 110 cm^{-1} es sensible a la polarizabilidad del láser y que no se trata de una vibración asociada a baja dimensionalidad, por lo que podría estar relacionado con el modo B_{1u} (113 cm^{-1}). El origen de estos comportamientos puede deberse a la elevada concentración de defectos estructurales unido a una fuerte interacción fonón-electrón, también conocida como interacciones de Fröhlich, que hasta la fecha no habían sido estudiadas u observadas en muestras monocristalinas de TiO_2 dopado.

La influencia del Cr en las propiedades ópticas del TiO_2 se ha estudiado mediante CL y PL observándose una reducción de la banda asociada a Ti^{3+} ($1,52\text{ eV}$) y la aparición de la emisión característica del Cr, asociada a transiciones intraiónicas ${}^2E-{}^4A$ centrada en $1,79\text{ eV}$, a temperaturas por debajo de 120 K (CL). Se ha comprobado que las microestructuras se comportan como guías de luz. El análisis de los espectros de PL de las microestructuras muestran resonancias en el rango IR-VIS-UV, indicando que las microestructuras se comportan como una cavidad resonante. Hasta donde hemos podido encontrar, no existen estudios de este tipo en TiO_2 dopado con Cr.

El estudio DFT ha permitido profundizar en el origen de las contribuciones del espectro XPS de la BV y describir los cambios observados en los espectros XAS de los bordes $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ y $\text{O}(1s)$ K, mediante el estudio de defectos puntuales como una vacante de oxígeno, sustitución catiónica y defecto combinado de vacantes de oxígeno y sustitución catiónica. De esta forma se ha confirmado que las contribuciones del Cr en el espectro de la BV se deben principalmente a la presencia de iones Cr^{3+} . También se ha estudiado el efecto combinado de las vacantes de oxígeno y los iones Cr^{3+} en las propiedades electrónicas. Las distorsiones que producen los iones Cr^{3+} sustitucionales pueden justificar la reducción del parámetro $10Dq$ y las $|\delta_1|$ observadas mediante el estudio de los bordes $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ y $\text{O}(1s)$ K.

Abstract

In the present dissertation the main results of the research carried out on pure and V, Cr, Mn, Fe or Al doped TiO_2 micro- and nanostructures are shown and discussed. TiO_2 is a semiconducting oxide which stands out over other similar materials because its unique optical, electronic and physicochemical properties, thermal stability, non-toxicity and low cost. These properties allow TiO_2 to be applied in a large variety of opto-electronic, magnetic or biological applications. The fields of application of TiO_2 can be increased and optimized by controlling the dimensions and the morphology, as well as the intrinsic defects and doping in TiO_2 .

In this research work, pure and V, Cr or Mn doped TiO_2 nanoparticles (np) in rutile phase, and pure and Fe or Al doped TiO_2 np in anatase phase, have been studied. Both phases have been synthesized using the “*Liquid Mix*” method based on polymeric precursors. The dopant diffusion is favoured by the liquid solution which allows a precise control of size, dopant concentration and phase homogeneity of the nanoparticles. Elongated micro- and nanostructures have been grown by means of the Vapour-Solid (VS) mechanism which leads to the growth of high purity materials in absence of catalysts or external substrates. Different techniques have been used for the characterization of the samples, such as transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), cathodoluminescence (CL), photoluminescence (PL), UV (325 nm) and VIS (633 nm) Raman spectroscopy, energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS), X-Ray diffraction (XRD), electron back-scattered diffraction (EBSD), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-Ray absorption spectroscopy (XAS). Density function theory (DFT) was performed to study the effects of structural defects, as oxygen vacancy and cationic substitution, in the density of states (DOS) of TiO_2 . Theoretical and experimental data were compared.

Monophasic rutile nanoparticles have been synthesized, as confirmed by XRD and TEM. The doping process influences the dimensions of the nanoparticles, which results in bigger nanoparticles (cents of nm) for the V doped TiO_2 , and smaller nanoparticles

(tens of nm) for the Cr doped TiO₂. The effects of the dopants in the vibrational modes of TiO₂ were analyzed by Raman spectroscopy. Some of the Raman modes characteristic of TiO₂ rutile are sensitive to the dopant incorporation, in particular in the low energy region ($\sim 140\text{ cm}^{-1}$) and high energy region ($\sim 820\text{ cm}^{-1}$) of the Raman spectrum. These results could be related to the relaxation of the Raman selection rules. These effects are commonly associated with size effects or even not considered in other works. In this case, low dimensional effects have been discarded by comparing polycrystalline rutile TiO₂ with pure and doped nanosized TiO₂. The CL study reveals a great influence of the dopants in the rutile characteristic luminescent bands (around 1,5, 2,5 and 3 eV), as well as a CL signal quenching as the dopant concentration is increased. The most probable oxidation state of the dopant ions in TiO₂ has been determined by combining CL results with the XPS and XAS analysis, which correspond to V⁴⁺, V⁵⁺, Cr³⁺ and Mn²⁺. XAS experiments allows to study the influence of the dopants on the Ti coordination, based on the estimation of the crystal field splitting ($10Dq$) and tetragonal distortions ($|\delta_1|$) parameters. The estimation of the crystal field parameters, as well as the dopant effects are scarcely reported on TiO₂ nanoparticles.

Anatase TiO₂ nanoparticles show, in general, smaller dimensions than rutile nanoparticles. XRD and TEM results confirm that the nanoparticles are single-phase with sizes between 4 to 6 nm in pure and Fe doped TiO₂ (up to 20 % cationic fraction) and around 10 nm in Al doped TiO₂ (up to 30 %). Size and disorder effects have been characterized by means of Raman spectroscopy, which indicates that the $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ region, assigned to the first B_{1g} overtone and apical Ti–O vibrations, is more sensitive to Fe and Al dopants. These results are of scientific interests due to the lack of information on these spectral regions, practically unexplored by other authors.

The anatase-to-rutile phase transition (ART) has been studied by two different methods. The first method consists of a thermally induced ART, in which the phase transition has been analyzed by thermo-diffraction measurements. The ART process starts at 800 °C for undoped TiO₂ nanoparticles, a higher temperature as compared to 600–700 °C that can be found in the literature. In the case of Al (10 %) doped TiO₂ the ART starts at 920 °C, and for Fe (20 %) doped TiO₂ is initiated at 600 °C, which means that the ART can be inhibited or promoted by Al or Fe doping, respectively. A complete study of the influence of dopants and related defects in the inhibition or promotion of the ART has been performed by PL and XPS measurements, revealing

the relevance of Ti^{3+} and oxygen vacancies during the ART process. These results have led to a patent (OEPM P201400722) based on the synthesis of pure, Al or Fe doped TiO_2 nanoparticles with quantitative phase control.

In the second method the ART has been induced by UV laser irradiation. In that case, a decrease of the duration of the ART process, up to three order of magnitude, has been observed for the Fe doped nanoparticles as compared with undoped anatase TiO_2 . The phase transformation evolves faster, from 6 h to 20 seconds, in the 20 % cat. Fe nanoparticles. These results have led a patent (OEPM P201400759) in which an original laser induced micropatterning method based on spatial phase-controlled titania polymorphs has been developed, which assures significant progress in challenging microdevice design based on titania polymorphs, without sample damage and free of masks or additional thermal treatments.

The study of the morphology of the rutile TiO_2 samples synthesized by VS mechanism shows that using metallic Ti as precursor results in a large density of nanosteped structures, while using TiN as precursor, a great variety of morphologies, such as nanowires, nano- and microrods with stepped facets, *leafs*, *arrow tips*, *microswords* and plates are obtained. Some of these morphologies are scarcely studied in TiO_2 so far. Bi-dimensional structures grown by VS (*leafs* and plates) could extend the applicability of TiO_2 . Cr doped TiO_2 structures, as lateral stepped rods and nanotips, have been grown using TiN+ Cr_2O_3 as precursor with thermal treatments carried out at temperatures below 900 °C. By using higher temperatures (1250–1300 °C), square or rectangular cross sectioned microtubes and microrods have been grown by using two different precursors, either TiN+ Cr_2O_3 or Cr doped TiO_2 nanoparticles. Crystallographic assessment of the microstructures has been carried out using polarized Raman spectroscopy combined with EBSD. These results show that the microstructures are rutile TiO_2 single-crystals with $\{110\}$ planes on the lateral facets and grow along the $[001]$ direction. As far as we know, this is the first Cr doped (up to 3 % cat. Cr) rutile TiO_2 microtubes reported on the scientific literature. The amount of Cr in the micro- and nanostructures can be controlled by varying the parameters which control the VS thermal treatment, such as the temperature, duration and the initial amount of Cr in the precursor.

The characteristic morphology of the microtubes allows the study of the incorporation of Cr in the rutile (110) planes. Cr related effects have been observed by Raman

spectroscopy in the range of low (110 cm^{-1}) and high (826 cm^{-1}) energy, due to a relaxation of the Raman selection rules, which has been confirmed by means of polarized Raman spectroscopy. In our case these vibrations are assigned to the activation of the A_{2u} IR active mode and its LO (811 cm^{-1}) and TO (167 cm^{-1}) branches. These results also indicate that the vibration at $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$, sensitive to the laser polarization, is not related to low dimensional effects, as commonly reported by other authors. The appearance of this vibration mode could be associated with the activation of the silent B_{1u} (113 cm^{-1}) mode, possibly due to a high concentration of structural defects and a strong electron-phonon coupling, also known as Fröhlich interactions. These effects have not been analyzed or observed in single crystalline doped TiO_2 , so far.

The study of the dependence of the TiO_2 optical properties on the doping process was performed by CL and PL. A competitive process between the emission related to Ti^{3+} in rutile (1.52 eV) and the Cr^{3+} characteristic emission (1.79 eV), related to the ${}^2E-{}^4A$ intraionic transition, was observed at temperatures below 120 K (CL). Light waveguiding behaviour in the microtubes and microrods has been also confirmed by micro-PL. The PL spectra of the microstructures show resonances extended to the IR-VIS-UV region, which means that the microstructures behave as resonant microcavities. As far as we know, the capability of Cr doped TiO_2 as optical resonator has not been studied.

The DFT study allowed to deeply analyze the origin of the Cr related contributions in the VB spectrum (XPS) and the understanding of some effects observed in the $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ and $\text{O}(1s)$ K absorption edges, by means of the simulation of point defects such as oxygen vacancy, cationic substitution and a combined oxygen vacancy and cationic defect. It has been confirmed that Cr contributions near the TiO_2 BV are due to t_{2g} orbitals of Cr^{3+} ions. Changes on the electronic properties of TiO_2 have been studied by combining a single oxygen vacancy with two Cr defect leading to the formation of a double Cr^{3+} . The structural distortions induced by the incorporation of Cr^{3+} could explain the decrease of the $10Dq$ and $|\delta_1|$ parameters observed in the $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ and $\text{O}(1s)$ K absorption edges.

Índice general

Resumen	IX
Abstract	XIII
Lista de Abreviaturas	XXIII
1. Introducción	1
1.1. Dióxido de titanio (TiO ₂)	2
1.1.1. Rutilo	4
1.1.2. Anatasa	6
1.2. TiO ₂ nanoestructurado	8
1.3. TiO ₂ dopado	10
1.4. Objetivos y organización de la tesis	13
2. Técnicas experimentales y métodos computacionales	19
2.1. Muestras investigadas	19
2.1.1. Nanopartículas de TiO ₂ puro y dopadas con elementos metálicos . .	19
2.1.2. Micro- y nanoestructuras alargadas de TiO ₂ puro y dopadas con Cromo	21
2.1.3. Nomenclatura	24
2.2. Técnicas de Caracterización	25
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido	26
2.2.2. Catodoluminiscencia	27
2.2.3. Dispersión de Rayos X en Energías	30
2.2.4. Difracción de Electrones Retrodispersados	32
2.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión	34
2.2.6. Espectroscopía Raman	34
2.2.7. Fotoluminiscencia	38

ÍNDICE GENERAL

2.2.8. Difracción de Rayos-X	38
2.2.9. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X	40
2.2.10. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X	42
2.3. Métodos Computacionales	46
2.3.1. Teoría del Funcional de Densidad (DFT)	46
2.3.2. Carga efectiva de Bader	48
3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición	49
3.1. Caracterización química, morfológica y estructural	50
3.1.1. Análisis de la composición química mediante EDS	50
3.1.2. Caracterización morfológica y estructural	53
3.1.2.1. Resultados de la caracterización mediante XRD, SEM y TEM	53
3.1.3. Caracterización Raman de muestras de TiO ₂ , rutilo	58
3.1.3.1. Espectro Raman UV y VIS de muestras sin dopar	60
3.1.3.2. Efectos del dopado en el espectro Raman UV	63
3.1.3.3. Efectos del dopado en el espectro Raman VIS	66
3.1.4. Discusión	69
3.2. Propiedades luminiscentes	72
3.2.1. CL de nanopartículas de TiO ₂ puro	72
3.2.2. CL de nanopartículas de TiO ₂ dopado con V, Cr y Mn	74
3.2.3. Discusión	77
3.3. Estructura electrónica	81
3.3.1. Estudio XPS	82
3.3.1.1. Estudio XPS de nanopartículas de TiO ₂ puro	82
3.3.1.2. Estudio XPS de nanopartículas de TiO ₂ dopado con V, Cr, y Mn	83
3.3.2. Estudio XAS	85
3.3.2.1. Borde de absorción Ti(2p) L _{2,3} de nanopartículas de TiO ₂ (rutilo)	85
3.3.2.2. Borde de absorción M(2p) L _{2,3} (M = V, Cr)	92
3.3.2.3. Borde de absorción O(1s) K de nanopartículas de TiO ₂ (rutilo) dopadas con V, Cr y Mn	93
3.3.3. Discusión	97
3.4. Conclusiones	102

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro	105
4.1. Composición química	107
4.2. Caracterización morfológica y estructural	109
4.2.1. Caracterización XRD	109
4.2.2. Caracterización TEM	111
4.2.3. Caracterización Raman	114
4.2.3.1. Espectro Raman del TiO ₂ , anatasa	114
4.2.3.2. Efectos del dopado en el espectro Raman del TiO ₂ , anatasa	117
4.3. Propiedades luminiscentes	122
4.3.1. PL de nanopartículas de TiO ₂ dopado con Al o Fe	122
4.4. Estudio XPS de nanopartículas de TiO ₂ dopadas con Al y Fe	125
4.5. Discusión	126
4.6. Estudio de la ART en nanopartículas de TiO ₂ dopadas con Al y Fe	130
4.6.1. ART inducida mediante tratamientos térmicos	130
4.6.2. ART inducida mediante irradiación láser	133
4.6.2.1. Efecto de la irradiación láser en los espectros Raman . . .	133
4.6.2.2. Evolución temporal del proceso ART	136
4.6.2.3. Estudio PL	140
4.6.2.4. Estudio XAS	142
4.6.2.5. Estudio TEM	143
4.6.3. Control local de la transformación de fase	145
4.7. Discusión del estudio de la ART	149
4.8. Conclusiones	154
5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO₂	157
5.1. Estructuras de TiO ₂ puro	158
5.1.1. Caracterización morfológica y estructural	159
5.1.1.1. Precursor: Polvo de Ti metálico	162
5.1.1.2. Precursor: Polvo de TiN	165
5.1.2. Estudio mediante espectroscopía Raman	172
5.1.3. Propiedades ópticas	173
5.2. Estructuras de TiO ₂ dopadas con Cr	176
5.2.1. Caracterización estructural	177
5.2.2. Caracterización morfológica y análisis EDS	179
5.2.2.1. Precursor: Ti+Cr ₂ O ₃	180
5.2.2.2. Precursor: TiN+Cr ₂ O ₃	183

ÍNDICE GENERAL

5.2.2.3. Precursor: Cr05 y Cr10	189
5.2.3. Caracterización cristalográfica de microtubos de TiO ₂ dopados con Cr mediante EBSD y Raman	196
5.3. Discusión	201
5.4. Conclusiones	208
6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr	211
6.1. Efectos del dopado con Cr en el espectro Raman de TiO ₂ monocristalino .	212
6.2. Propiedades ópticas en microestructuras de TiO ₂ dopadas con Cr	217
6.2.1. Estudio de la señal de CL	217
6.2.2. Estudio de la señal de PL	220
6.2.3. Guiado de luz	223
6.3. Discusión	225
6.4. Estructura electrónica	231
6.4.1. Estudio XPS	231
6.4.2. Estudio XAS	234
6.4.3. Estudio XPS resonante en la BV	241
6.5. Simulaciones computacionales	242
6.5.1. Estudio DFT	242
6.5.1.1. TiO ₂ masivo	243
6.5.1.2. Vacantes de Oxígeno en TiO ₂	248
6.5.1.3. Defectos de Cr en TiO ₂	257
6.5.1.4. Defecto combinado: 2Cr+V _O	264
6.6. Discusión	267
6.7. Conclusiones	274
7. Conclusiones	277
7.1. Conclusiones	277
7.2. Conclusions	286
Referencias	293

Lista de Abreviaturas

ART	<i>Anatase to Rutile phase Transition</i> - Transición de fase Anatasa-Rutilo
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
CL	Catodoluminiscencia
CT	<i>Charge Transfer</i> - Transferencia de Carga
DOS	<i>Density of States</i> - Densidad de estados
DFT	<i>Density Functional Theory</i> - Teoría del Funcional de Densidad
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> - Difracción de electrones retrodispersados
ELF	<i>Electron Localization Function</i> - Función de Localización Electrónica
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> - Espectroscopía de dispersión en energía de Rayos X
E_F	Nivel de Fermi
E_g	Intervalo de energías prohibidas
FFT	<i>Fast Fourier Transformation</i> - Transformada Rápida de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> - Anchura a media altura

G-L	Gauss-Lorentz
HSE	Funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscope</i> - Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución
I-FFT	<i>Inverse - Fast Fourier Transformation</i> - Transformada Rápida de Fourier Inversa
IR	Infrarrojo
MBV	Borde de la Banda de Valencia
MP	<i>Multiphonon process</i> - Proceso Multifonón
np	Nanopartículas
PBE	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof
pDOS	<i>Partial Density of States</i> - Densidad de Estados parcial
PC	<i>Photon Counting</i> - Conteo de fotones
PL	<i>Photoluminescence</i> - Fotoluminiscencia
PM	<i>Photomultiplier</i> - Fotomultiplicador
RX	Rayos X
SE	<i>Secondary Electrons</i> - Electrones Secundarios
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> - Microscopio Electrónico de Barrido
STXM	<i>Scanning Transmission X-Ray Microscopy</i> - Microscopía de Rayos-X de Transmisión y Barrido
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i> - Microscopio Electrónico de Transmisión
UV	Ultra Violeta
VS	Método de crecimiento en fase Vapor-Sólido
VIS	Visible

LISTA DE ABREVIATURAS

V_O	Vacante de oxígeno		
XAS	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i> - Espectroscopía de Absorción de Rayos-X		- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X
		XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> - Difracción de Rayos-X
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>		

1

Introducción

El estudio detallado de las propiedades físicas y la optimización de los métodos de síntesis y fabricación de materiales semiconductores nanocristalinos, y en especial de los óxidos semiconductores, ha recibido un creciente interés científico durante las últimas décadas por sus diversas aplicaciones en campos como la electrónica [1], optoelectrónica [2, 3], fotoquímica [4, 5] o medicina [6]. Dentro del amplio abanico de óxidos semiconductores que se emplean en algunas de estas aplicaciones, como el Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , ZnO , etc, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido uno de los más estudiados y aplicados por sus excelentes propiedades ópticas, fisicoquímicas y estabilidad térmica que se pueden mejorar modificando su morfología [1], controlando la fase cristalina [7] o por medio del dopado [8]. Sin embargo, los mecanismos involucrados en las modificaciones que favorecen las capacidades tecnológicas del TiO_2 se siguen debatiendo en la actualidad [7, 9, 10, 11].

En esta tesis se han estudiado tanto los efectos asociados al dopado introduciendo diversos tipos de elementos como V, Cr, Mn, Fe y Al, como los efectos asociados a la morfología y tamaño de las micro- y nanoestructuras de TiO_2 obtenidas. Para ello se han empleado métodos de síntesis y fabricación de dióxido de titanio por medio de diferentes vías, tanto físicas como químicas, permitiendo obtener una gran variedad de morfologías como nanopartículas o micro- y nanoestructuras alargadas, así como el control del dopado. El estudio en profundidad de sus propiedades físicas y estructurales, desarrollado en esta tesis nos ha proporcionado información valiosa y original, lo que ha permitido la publicación diversos trabajos en revistas internacionales ([12, 13, 14, 15, 16]) y la presentación de dos patentes ([17, 18]).

A continuación detallarán algunas de las características más importantes del TiO_2 y sus fases cristalinas. Se resaltarán el interés del estudio del TiO_2 nanoestructurado y

1. Introducción

dopado desde el punto de vista de las aplicaciones. Para finalizar se presentarán los objetivos y la estructura de la tesis.

1.1. Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio es un material semiconductor que principalmente cristaliza en tres estructuras diferentes: una fase estable denominada *rutilo* (tetragonal) y dos metaestables denominadas *anatasa* (tetragonal) y *brookita* (ortorrómbica). Además podemos encontrar otras menos estudiadas como la *cotunita* (ortorrómbica), que corresponde a uno de los materiales policristalinos de mayor dureza que existen [19]. Las fases anatasa y brookita se transforman de forma irreversible en rutilo a temperaturas que oscilan, aproximadamente, entre 600 y 1000 °C, dependiendo del tamaño de grano y dopado [7]. Las fases anatasa y rutilo han sido las más estudiadas por sus diferentes propiedades físicas (Tabla 1.1) como un intervalo de energías prohibidas relativamente grande (3 – 3,2 eV [7]), transparencia a la radiación visible, buena conductividad eléctrica [20] o índice de refracción alto ($n > 2$), que las hacen apropiadas para aplicaciones de interés tecnológico como células solares [21, 22], producción de hidrógeno [23, 24], baterías de ion Litio [5, 25] o sensores de gases [26], destacando en particular su demostrada actividad catalítica y fotocatalítica para el tratamientos de residuos en agua o reducción de agentes contaminantes [27, 28, 29]. En muchas de estas aplicaciones las nanoestructuras juegan un papel fundamental, puesto que el aumento de la relación superficie/volumen característica de las nanoestructuras, así como las propiedades optoelectrónicas que aparecen en la nanoescala, mejoran la respuesta del TiO_2 en dispositivos fotocatalíticos, sensores de gases o células solares. Por lo tanto, durante los últimos años ha crecido significativamente el número de trabajos relacionados con el crecimiento y la caracterización de nanoestructuras de TiO_2 , si bien aún quedan muchos aspectos por investigar y resolver en este campo.

El interés por el TiO_2 creció de forma significativa gracias a las investigaciones que Fujishima y Honda [30] realizaron en 1970, donde consiguieron la fotólisis del agua usando un monocristal de TiO_2 (rutilo) como electrodo activo, bajo la exposición a la radiación solar, y sin necesidad de aplicar ningún voltaje externo.

En la actualidad, el TiO_2 sigue siendo uno de los materiales más estudiados y aplicados de forma industrial debido a su bajo coste de producción y su resistencia a agentes

1.1 Dióxido de titanio (TiO₂)

Tabla 1.1: Propiedades físicas del TiO₂ - Comparación de las principales propiedades físicas de las fases Rutilo y Anatasa del TiO₂.

	Rutilo	Anatasa
Estructura cristalina	Tetragonal $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	Tetragonal $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$
Densidad, ρ	4,25 g/cm ³	3,89 g/cm ³
Temperatura de fusión	1840 °C	—
E_g (300 K)	Directo; 3,05 eV	Indirecto; 3,2 eV
Índice de refracción, n	2,8 – 2,9	2,5
Constante dieléctrica, ϵ_s	9,0 – 89,8	10 – 30
Movilidad de electrones, μ_e	0,1 – 1 cm ² /Vs	4 – 20 cm ² /Vs
Masa efectiva de electrones, m^*	$20m_0$	$1 - 10m_0$
Radio de Bohr, a_H	2,6 Å	15 Å

externos además de sus excelentes propiedades físico-químicas, lo que le permite abarcar un gran número de problemas medioambientales como la depuración de agua o la reducción de gases contaminantes con dispositivos físicos basados en TiO₂. También es biológicamente inerte lo que permite numerosas aplicaciones en el campo de la biomedicina al demostrarse su capacidad de destruir microorganismos como bacterias, virus y células cancerosas.

Las propiedades eléctricas y ópticas del TiO₂ están relacionadas con los defectos intrínsecos de este material, que son principalmente intersticiales de titanio (Ti³⁺) y vacantes de oxígeno. Por un lado las vacantes de oxígeno y los intersticiales de Ti³⁺ forman niveles donores dentro del intervalo de energías prohibidas, mientras que las vacantes de titanio (menos comunes) forman niveles aceptores [31, 32]. Dado que los defectos más comunes del dióxido de titanio generan niveles donores, el TiO₂ policristalino en su estado natural se comportará como un semiconductor tipo-*n*. Sin embargo, las investigaciones de Nowotny *et al.* [33, 34] confirman que también puede comportarse como semiconductor tipo-*p* en atmósferas ricas en oxígeno, modificando principalmente el balance de los defectos intrínsecos en TiO₂. Estos defectos también son los causantes de su actividad fotocatalítica. Los pares *electron-hueco* generados por medio de la irradiación UV pueden separarse y migrar a la superficie para reaccionar con moléculas adsorbidas [35].

1. Introducción

Dada la versatilidad del TiO_2 en cuanto al número de aplicaciones, es necesario poder controlar tanto la fase cristalina durante el crecimiento, como modificar sus propiedades físico-químicas para optimizarlo y así obtener el máximo rendimiento para un determinado dispositivo o aplicación. Existen varias estrategias a la hora de diseñar dispositivos avanzados basados en el TiO_2 que se podrían englobar en las siguientes:

- Control sobre la superficie efectiva del material
- Desplazamiento controlado del borde de absorción
- Introducción de nuevos centros de recombinación de pares *electrón-hueco* o reducción controlada de los mismos.
- Incrementar o reducir el tiempo de recombinación de los pares *electrón-hueco*.

En general es posible modificar estas propiedades físico-químicas por medio de las técnicas empleadas para el crecimiento y dopado de las muestras, que influirán en la morfología y el tipo de defectos que podemos encontrar para poder orientar adecuadamente la funcionalidad del material. Por ejemplo, el aumento de la superficie efectiva se consigue reduciendo el tamaño de partícula [28] o creando poros en el material [36]. Dopando con ciertos elementos se pueden modificar otras propiedades, como incrementar la absorción de radiación visible dopando con Mn [37] o incrementar la eficiencia de sus propiedades fotocatalíticas dopando con Fe [38].

1.1.1. Rutilo

La fase rutilo posee una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial de simetría $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$ (Figura 1.1 a)). Los parámetros de red que definen este sistema tienen los siguientes valores: $a = b = 4,5937 \text{ \AA}$ y $c = 2,9587 \text{ \AA}$ [39]. En la fase rutilo cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de O formando octaedros TiO_6 que se encuentran conectados con los octaedros vecinos compartiendo dos aristas y dos vértices. La diferencia que existe entre los enlaces Ti–O basales ($d_0 = 1,946 \text{ \AA}$) y apicales ($D_0 = 1,984 \text{ \AA}$) [40], y la pequeña deformación de los ángulos O–Ti–O en el plano basal ($81,2^\circ$ [40]) hacen que los octaedros se encuentren ligeramente distorsionados tetragonal y trigonalmente, respectivamente, como se muestra en el esquema de la Figura 1.1 b)).

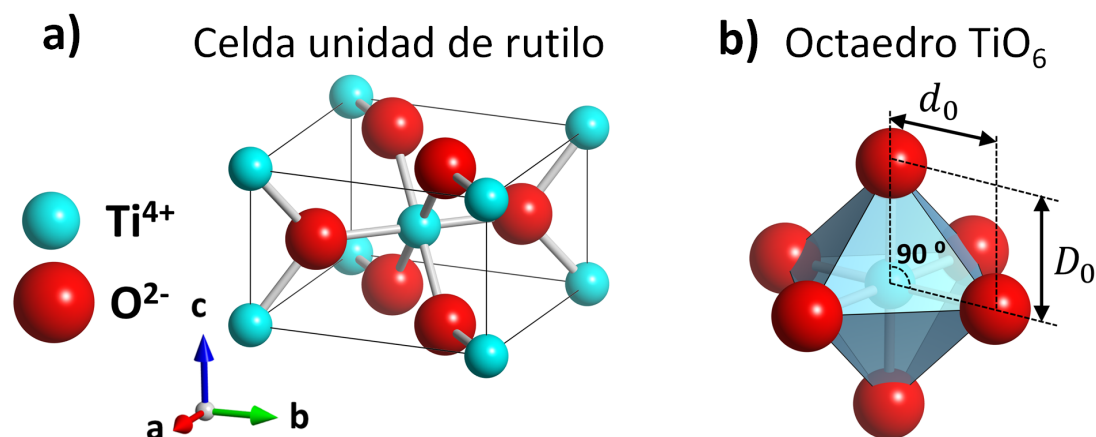


Figura 1.1: a) Celda unitaria de la fase rutilo del TiO_2 ; b) Octaedro TiO_6 característico de rutilo.

La fase rutilo del TiO_2 es considerada un óxido semiconductor de “banda ancha”, ya que posee un intervalo de energías prohibidas (E_g) de unos 3,05 eV a 300 K. Es la fase cristalina más abundante y termodinámicamente más estable del TiO_2 , con un punto de fusión relativamente alto (1840 °C [41]). Su alto índice de refracción y transparencia, su resistencia a los ácidos, a la fotocorrosión [7], su baja toxicidad y su bajo coste hacen de esta fase del TiO_2 un material idóneo para un gran número de aplicaciones. Esta fase se emplea frecuentemente en dispositivos de purificación de agua [4], células fotovoltaicas [42], recubrimientos autolimpiables e hidrófilos [43] o incluso en aplicaciones médicas [6]. Muchas de estas aplicaciones se deben a la alta reactividad superficial con agentes externos.

De las familias de planos del TiO_2 en fase rutilo, la más estudiada ha sido la familia de planos $\{110\}$ [44]. Es la familia de planos más estable (de menor energía) del rutilo [45] y se ha demostrado que es apropiada para su utilización como agente fotocatalítico en la disociación de H_2O [43, 46, 47], producción de H_2 [23, 24] o la fotodegradación de moléculas orgánicas [5, 48]. Además, el interés del estudio de esta familia de planos no sólo se debe a su facilidad para obtener superficies con esta orientación en películas delgadas o monocristales, sino también porque es frecuentemente empleada como prototipo o modelo para el estudio fundamental de otros óxidos metálicos, en especial los que también cristalizan en la fase rutilo [44], como el SnO_2 , CrO_2 , MnO_2 , VO_2 , MoO_2 o RuO_2 , por citar algunos.

1. Introducción

1.1.2. Anatasa

La fase anatasa del TiO_2 posee una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial de simetría $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ cuyos parámetros de red tienen las dimensiones $a = b = 3,7845 \text{ \AA}$ y $c = 9,5143 \text{ \AA}$ [39] (Figura 1.2 a)). Al igual que en la fase rutilo, en la fase anatasa cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de O formando octaedros TiO_6 , con cuatro enlaces Ti–O “basales” de $d_0 = 1,932 \text{ \AA}$ y dos apicales de $D_0 = 1,979 \text{ \AA}$ [39]. A diferencia de la fase rutilo, los octaedros se encuentran conectados con octaedros vecinos compartiendo cuatro aristas. En este caso las distorsiones de los octaedros son más complejas, como se puede observar en el esquema de la Figura 1.2 b).

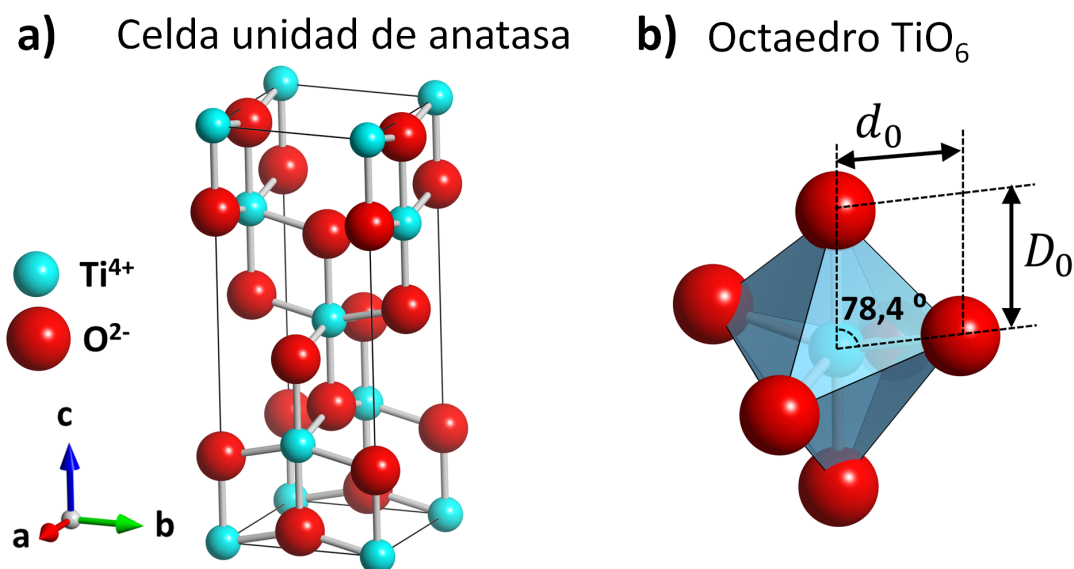


Figura 1.2: a) Celda unitaria de la fase anatasa del TiO_2 ; b) Octaedro TiO_6 característico de anatasa.

La fase anatasa también se comporta como un semiconductor tipo- n [20] debido a que la estructura de defectos comparte ciertas similitudes con la fase rutilo (intersticiales de Ti^{3+} y defectos de oxígeno). Sin embargo, las diferencias en la estructura cristalina también están relacionadas con una diferente estructura electrónica [49], por lo que las propiedades físicas y químicas de esta fase son ligeramente diferentes a las del rutilo, como se muestra en las propiedades físicas clasificadas en la Tabla 1.1. De esta forma, la fase anatasa del TiO_2 posee un intervalo de energías prohibidas ligeramente

mayor que la fase rutilo, en torno a 3,2 eV a 300K, un índice de refracción menor ($n = 2,5$), es soluble en ácidos como el HF y es una fase metaestable que se transforma irreversiblemente en rutilo a temperaturas por encima de 600 °C [7], lo que puede resultar un factor limitante para ciertas aplicaciones.

En 1993 Lévy *et al.* [50] descubrieron que era posible obtener monocristales de la fase anatasa del TiO₂ por medio de reacciones de transporte químico. Su principal motivación fue el uso de la fase anatasa en película delgada como electrodo para un tipo de célula fotovoltaica de alta eficiencia, propuesto por Grätzel en el año 1991 [42, 51]. En los años siguientes y hasta la actualidad se han invertido grandes esfuerzos en desarrollar métodos de síntesis y fabricación centrados en la fase anatasa.

Pese a que en condiciones normales de presión y temperatura la fase rutilo es termodinámicamente más estable que la fase anatasa, en 1997 se publicó el trabajo de Gribb y Banfield [52] donde estudiaron en profundidad la dependencia de la estabilidad de la fase anatasa durante la cinética de transición de fase anatasa-rutilo con el tamaño de partícula. En este estudio descubrieron que existe un tamaño de partícula crítico, en torno a los 14 nm de diámetro, por debajo del cual la fase anatasa es termodinámicamente más estable que la fase rutilo [53]. Los estudios teóricos de Bernard *et al.* [54] indicaban, además, la influencia de la pasivación de la superficie en el tamaño y forma de los cristales.

Con el objetivo de incrementar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio se investigaron nuevos métodos de crecimiento que permitieron reducir la dimension de los cristales de TiO₂. De esta manera, se obtenía una mayor proporción de superficie reactiva y de adsorción de moléculas frente al material masivo. Sin embargo, se observó que la disminución de tamaño era más ventajosa en el caso del óxido de titanio en fase anatasa frente al rutilo, mejorando significativamente sus propiedades fotocatalíticas. Una de las razones de su mayor eficiencia puede ser debido a un mayor potencial reductor de los electrones fotogenerados, debido a que la posición de la banda de conducción de la anatasa es 0,2 eV más negativa que el rutilo [51]. Sin embargo, no existe una respuesta definitiva a este comportamiento y es un tema que aún se sigue debatiendo [10].

1. Introducción

1.2. TiO_2 nanoestructurado

Uno de los principales objetivos de los métodos de fabricación de materiales nanoestructurados es incrementar el número de reacciones químicas en superficie. Una mayor área expuesta a la radiación, en el rango visible o UV, multiplica el número de electrones o pares *electrón-hueco* fotogenerados necesarios para activar las reacciones físico-químicas que se producen en superficie. Esto resulta en una mayor eficiencia de los materiales activos en dispositivos cuya respuesta esté basada en el comportamiento superficial como sensores de gases, catalizadores o células fotovoltaicas. Este incremento de la relación *superficie/volumen* permite optimizar, además, el tamaño del dispositivo y reducir la cantidad de material necesario para su fabricación.

Reducir el tamaño de las partículas hasta niveles nanométricos también modifica las propiedades físicas de los materiales debido a la diferente distribución y presencia de defectos y a otros efectos que pueden ser debidos a confinamiento cuántico. Los efectos cuánticos son observables a medida que las dimensiones del material se aproximan al radio de Bohr (a_H), o son del orden de la longitud de onda de de Broglie de los portadores de carga [55]. Para el TiO_2 , los efectos debidos a confinamiento cuántico se observan cuando las partículas tienen dimensiones extremadamente pequeñas, con tamaños comprendidos entre 1,5 y 2 nm, dando lugar a un pequeño ensanchamiento del intervalo de energías prohibidas de en torno a 0,1 – 0,2 eV mayor en comparación con el dióxido de titanio masivo [56]. Sin embargo, en nanopartículas de mayor tamaño ($> 2\text{nm}$) es frecuente observar que el borde de banda se encuentra desplazado hacia energías mayores que en TiO_2 masivo. En 1995, las investigaciones de Serpone *et al.* [57] sugerían que la interacción con los excitones cercanos al borde de banda, con un radio de Bohr calculado entre 0,3 y 2 nm, parece ser la razón del aparente ensanchamiento del intervalo de energías prohibidas del TiO_2 en partículas con diámetros de decenas o incluso centenas de nm, permitiendo así transiciones de banda a banda directas [56, 58] y no tanto a los efectos cuánticos de tamaño como se pensaba inicialmente.

Pese a que los efectos de confinamiento cuántico debidos a la baja dimensionalidad son difíciles de observar en el TiO_2 , dado que es necesario obtener partículas con dimensiones menores que 2 nm, existen otros efectos relacionados con el tamaño de las partículas y el tipo de estructura, como pueden ser los defectos de oxígeno y defectos

iónicos asociados (por ejemplo intersticiales de Ti³⁺), que conducen a una mayor eficiencia de la absorción de radiación visible (VIS) [6]. El control de la concentración de estos defectos es de gran interés tecnológico para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, fotocatalíticos o en sensores de gases, por poner algunos ejemplos. Por esta razón, es necesario estudiar en profundidad los diferentes métodos de crecimiento de micro- y nanoestructuras de TiO₂, con los que controlar tanto la morfología como las propiedades físicas, para su adecuado desarrollo tecnológico.

En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de métodos químicos y físicos de fabricación de TiO₂ nanoestructurado. Dependiendo del tipo de morfología deseada, unos métodos de síntesis serán más adecuados que otros. Métodos como molido mecánico [59], pirólisis láser [60], hidrotermales [61], precipitación [62] y métodos basados en depósito químico en fase de vapor (CVD o *Chemical Vapor Deposition*) [63] se han empleado para la síntesis de nanopartículas de TiO₂. De entre los métodos de síntesis química húmeda más habituales, el método *sol-gel* [52, 53] ha dado buenos resultados para el control del tamaño y fase de las nanopartículas de TiO₂, y en general de una gran variedad de materiales cerámicos.

Por medio de métodos hidrotermales y *sol-gel* también es posible obtener estructuras alargadas como varillas, nanohilos, cintas y tubos [64, 65, 66, 67], sin embargo la relación de aspecto, que es el cociente *longitud/diámetro*, de las nanoestructuras obtenidas por estos métodos en general no es muy grande (del orden de 10:1), además de ser en muchos casos policristalinas. Empleando una síntesis CVD y transporte químico en fase de vapor (CVT o *Chemical Vapor Transport*) [68], es posible obtener estructuras alargadas con una relación de aspecto mayor, con longitudes de varias decenas o centenas de nm. Otros métodos como la electrodeposición química o anodización electroquímica [1, 26, 69, 70] permiten obtener un alto control de la relación de aspecto de las nanoestructuras, sin embargo, el sustrato empleado es un punto crítico para obtener estructuras de alta calidad.

Para obtener nanoestructuras con una alta relación de aspecto con morfología alargada como hilos, cintas, varillas y tubos se emplea generalmente métodos de síntesis en fase vapor. Wagner y Ellis desarrollaron en la década de los 60 este tipo de métodos para la fabricación de agujas micrométricas de Si empleando Au como catalizador [71]. Estos métodos, se caracterizan por contener los precursores del material en fase gaseosa que son depositados sobre un sustrato. Los distintos métodos de síntesis en fase vapor

1. Introducción

generalmente se caracterizan por los tipos de procesos involucrados en el crecimiento de las nanoestructuras, que pueden ser predominantemente procesos químicos o físicos. El método *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) es de los más desarrollados en la industria de los semiconductores empleando partículas de un metal (Au o Pt por ejemplo) que hace la función de catalizador dando lugar a estructuras de gran longitud y alta cristalinidad, que se caracterizan por la presencia del catalizador en uno de los extremos [68].

En el presente trabajo, hemos empleado un método de crecimiento que involucra mecanismos de evaporación y posterior solidificación denominado método de crecimiento Vapor-Sólido (VS), que como veremos en la descripción del método en el Apartado 2.1.2 del Capítulo 2, a diferencia del método VLS no precisa de un metal catalizador ni un sustrato externo para el crecimiento de nanoestructuras. Este método ha permitido fabricar micro- y nanoestructuras de óxidos semiconductores con una gran variedad de morfologías y tamaños de ZnO, Ga₂O₃, SnO₂ o TiO₂ [72, 73, 74, 75], por citar algunos ejemplos, tanto puras como dopadas.

En este trabajo de investigación también hemos estudiado las propiedades físicas de nanopartículas de TiO₂ (rutilo y anatasa) crecidas por medio de un método en disolución acuosa ("*Liquid Mix*") sintetizadas en el departamento de Química Inorgánica de la facultad de Químicas de la UCM, bajo la supervisión de Julio Ramírez-Castellanos. Posteriormente hemos estudiado la viabilidad del método VS para el crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas, tanto puras como dopadas, empleando diferentes precursores, entre ellos las nanopartículas sintetizadas por "*Liquid Mix*".

1.3. TiO₂ dopado

Modificar el borde de absorción del TiO₂ y ampliar la respuesta espectral hacia la región visible del espectro ha sido uno de los principales objetivos en el área de la producción de energía solar y fotocátalisis. En condiciones normales, el TiO₂ puro absorbe radiación UV de longitud de onda $\lambda < 387$ nm que se corresponde aproximadamente con un 3 % de la energía solar total, mientras que la radiación visible abarca un 45 % [35]. Además de modificar las dimensiones y morfología del TiO₂, otra forma de modificar sus propiedades físicas que permitan ampliar su respuesta espectral es añadiendo otro tipo de defectos o impurezas de forma controlada (dopantes). Los dopantes, además de desplazar el borde de absorción del TiO₂, pueden enriquecer el

número de aplicaciones tecnológicas, ya que estos defectos o impurezas modifican las propiedades eléctricas [76], ópticas [37], fotocatalíticas [8], magnéticas [77] o térmicas [7] al incorporarse a la red cristalina del TiO₂.

Los primeros estudios de las propiedades electrónicas del TiO₂ modificado con distintos elementos dopantes datan de los años 70. Motivados por la relativa sencillez de incorporar metales de transición en la celda de rutilo del TiO₂, Mizushima *et al.* [78, 79] propusieron, a partir de un modelo teórico, unos niveles de impureza semi-empíricos en la estructura de bandas del TiO₂ para diferentes cationes de V, Cr, Mn y Fe. El posterior desarrollo de los métodos de implantación iónica y el gran interés despertado por las células de Grätzel y las diversas las aplicaciones fotocatalíticas han generado recientemente un gran número de estudios basados en modificaciones de TiO₂ dopado con diferentes tipos de metales. Se ha desarrollado un especial interés en el dopado con metales de transición, como el V, Cr, Mn y Fe, debido a que sus iones más estables suelen tener radios iónicos semejantes al Ti⁴⁺ o Ti³⁺ [80] permitiendo incorporarlos con relativa facilidad, y por su demostrada influencia en las propiedades optoelectrónicas, como una reducción del borde de absorción del TiO₂ hacia el rango visible o un incremento del tiempo de vida de electrones fotogenerados que favorece sus propiedades fotocatalíticas [8, 81, 82, 83].

Algunas de estas propiedades fueron estudiadas por Choi *et al.* [84] analizando en profundidad las propiedades oxidantes y reductoras de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por un método hidrotermal y dopadas con una amplia selección de iones de la tabla periódica. A partir de sus resultados, determinó que los iones de Fe³⁺, V⁴⁺, Ru³⁺, Mo⁵⁺, Os⁵⁺ y Re³⁺ incrementan significativamente la actividad fotocatalítica. En este estudio se concluye que la incorporación de iones Fe³⁺, V⁴⁺ y Ru³⁺ además de incrementar la fotorreactividad daba lugar a un mayor tiempo vida de pares *electrón-hueco*, mientras que dopando con Co³⁺ y Al³⁺ se observó el efecto contrario.

Los dopantes también pueden influir en la estabilidad térmica y estructura cristalina resultante del TiO₂. Bessekhoud *et al.* [85] observaron que iones como Li⁺, Na⁺ y K⁺ influyen en la cristalinidad, a la vez que pueden favorecer la estabilidad de la fase anatasa. Un estudio similar de Gracia *et al.* [86] determinó que los metales de transición V, Cr, Fe y Co influyen en la fase resultante dependiendo de la concentración de dopantes.

1. Introducción

El interés por los metales de transición también se debe a que pueden dar lugar a ferromagnetismo a temperatura ambiente. Varios estudios han observado este efecto al dopar con Mn [87, 88], V [77, 89], Cr [90] o Co [91]. Sin embargo, el origen de este comportamiento del TiO_2 no se conoce por completo y en la actualidad se sigue debatiendo [9].

También existen casos donde los efectos que producen los dopantes son contradictorios. Por ejemplo, varios estudios [82, 83, 92] han demostrado que el Cr da lugar a una mayor actividad fotocatalítica en el rango visible, además de una mayor eficiencia en la disociación del agua y en la fotorreducción del N_2 , mientras que otros estudios [93] indican una reducción de la actividad fotocatalítica.

En la actualidad se pueden encontrar diversos métodos de preparación de nanomateriales de TiO_2 dopado. Empleando métodos basados en CVD se ha conseguido dopar de forma controlada con una gran variedad de elementos como V, Cr, Fe, Co, Pd, Pt y Nd [63, 86]. Mediante procesos de difusión en atmósfera controlada se ha conseguido dopar con no metales como C o N [22, 28], y metales como W, Mo, Al, Ra, Zr o Nb [22]. Estos métodos, al igual que otros más comunes como implantación iónica [70], están limitados por la fase cristalina deseada, ya que en ocasiones requieren tratamientos térmicos adicionales, o se realizan a temperaturas que pueden dar lugar a segregación de óxidos no deseados, o a la transición de fase anatasa-rutilo.

Las rutas en disolución acuosa o síntesis química como los métodos hidrotermales, precipitación y *sol-gel* se emplean frecuentemente para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 dopado. Su principal ventaja frente a los métodos anteriores es la relativamente baja temperatura que requieren durante el proceso de síntesis ($< 600\text{ }^\circ\text{C}$). Empleando estos métodos se ha conseguido sintetizar nanopartículas de TiO_2 dopado con metales alcalinos como Li, Na y K [85] y metales de transición como V, Cr, Mn, Fe y Co [8, 85, 87, 88, 92, 94], entre otros.

El mecanismo de incorporación de los dopantes y sus propiedades físicas en general dependen del método de síntesis empleado para su fabricación. Por esta razón es de gran importancia el estudio en profundidad del estado de oxidación de los iones incorporados y el tipo de defectos que generan en el TiO_2 . En el presente trabajo de investigación se ha estudiado el efecto producido por distintos dopantes en la estructura cristalina, morfología, estabilidad térmica y propiedades luminiscentes de nano- y microestructuras de TiO_2 , prestando especial atención a la concentración, estado de

oxidación, mecanismo y forma en la que se encuentran incorporados y su relación con los defectos intrínsecos del dióxido de titanio.

1.4. Objetivos y organización de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es la caracterización morfológica, estructural y el estudio de las propiedades físicas de micro- y nanoestructuras de TiO_2 puro y dopado empleando técnicas de microscopía, espectroscopía y simulaciones computacionales. Los materiales estudiados en esta tesis han sido fabricados mediante dos métodos distintos. Por un lado, en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Química de la UCM se han sintetizado nanopartículas de TiO_2 en estado puro y dopado con V, Cr y Mn en fase rutilo, y en estado puro y dopado con Fe y Al en fase anatasa en concentraciones comprendidas entre 5 y 30 % cat. (dependiendo del dopante) empleando un método de síntesis química denominado “*Liquid Mix*” en el que se emplean precursores poliméricos. Por otro lado, se han investigado las condiciones óptimas para la obtención de nano- y microestructuras alargadas de TiO_2 empleando tratamientos térmicos VS, bajo un flujo controlado de Ar, utilizando precursores en polvo de Ti metálico, TiN, y las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por “*Liquid Mix*”. Utilizando el mismo método se han investigado las condiciones óptimas para la obtención de micro- y nanoestructuras alargadas de TiO_2 dopado con Cr empleando precursores compuestos por mezclas controladas de $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ y nanopartículas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,05, 0,10$). La elección de los dopantes se ha realizado debido a la importancia que tienen en la actualidad los metales de transición como el V, Cr y Mn en las propiedades físicas del TiO_2 para un gran número de aplicaciones en el campo de la electrónica, optoelectrónica, catálisis, fotocatalisis o espintrónica, y sobre todo debido a los escasos estudios existentes que profundicen en los efectos que producen los dopantes en las propiedades físicas y estructurales del TiO_2 . Los dopantes Fe y Al se han seleccionado por influir en la estabilidad de la fase anatasa del TiO_2 , el primero favoreciendo la transformación de fase y el segundo inhibiéndola. La información existente que compare y profundice en los mecanismos involucrados en la transición de fase anatasa–rutilo (ART) debido a la incorporación de estos dopantes es escasa. Los precursores empleados para la síntesis de micro- y nanoestructuras alargadas de

1. Introducción

TiO₂ se han seleccionado con el objetivo de optimizar las condiciones de crecimiento VS necesarias al emplear polvo de TiO₂ comercial como material precursor, como conseguir la reducción de la temperatura empleada durante el tratamiento térmico. Ti y TiN se han seleccionado por su baja temperatura de descomposición y oxidación, y las nanopartículas de TiO₂ se han utilizado para estudiar cómo las dimensiones de partícula influyen en los mecanismos de crecimiento VS. Dentro de los dopantes, el Cr se ha utilizado como dopante de micro- y nanoestructuras de TiO₂ por ser un dopante que modifica las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que son de interés para un gran número de aplicaciones como dispositivos opto-electrónicos y sensores.

Mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha estudiado la morfología, calidad y fase cristalina de las muestras compuestas por nanopartículas de TiO₂ puro y dopado, y mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha estudiado la influencia de los parámetros empleados en los tratamientos VS (tiempo, temperatura y flujo de Ar) en la morfología de las micro- y nanoestructuras de TiO₂ puro y dopado con Cr fabricadas con los distintos precursores. El estudio de la composición química y concentración de dopantes en las muestras se ha realizado mediante análisis de espectros de dispersión en energías de Rayos-X (EDS) en un microscopio SEM. Para la caracterización estructural se han empleado técnicas de difracción de Rayos-X (XRD), difracción de electrones retrodispersados en un SEM (EBSD), y espectroscopía Raman en un microscopio óptico confocal. Con estas técnicas se pretende hacer un estudio del efecto de la baja dimensionalidad y los dopantes en la estructura cristalina del TiO₂, así como determinar las fases y los planos preferentes de crecimiento de las estructuras alargadas de mayores dimensiones.

El estudio de las propiedades ópticas se realiza mediante las técnicas de catodoluminiscencia (CL) en un microscopio SEM y fotoluminiscencia (PL) en un microscopio óptico confocal, donde se prestará especial atención al efecto producido por los dopantes comparando con muestras de referencia del material en estado puro (rutilo y anatasa, cuando corresponda). El estudio de la estabilidad térmica de las nanopartículas de la fase anatasa del TiO₂ se realiza mediante el análisis de termodifracción y espectroscopía Raman en función de la densidad de excitación y el tiempo. A partir de estos resultados se pretende conseguir un método de control local de la fase en superficies de TiO₂ dopado.

El estado de oxidación de los dopantes y la influencia de los defectos estructurales en las propiedades electrónicas del TiO_2 justifica el estudio realizado mediante la técnica de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS), prestando especial atención a la banda de valencia (BV), que aporta información de la densidad de estados (DOS) ocupados. Un análisis más completo de la BV se realiza empleando la técnica de XPS resonante, para el cual es necesario hacer un estudio previo de la absorción de Rayos-X (XAS) proporcionando información de los estados desocupados. El estudio se centra en la región de los Rayos-X blandos de los bordes de absorción $L_{2,3}$ del Ti y de los metales de transición empleados como dopantes y del borde $O(1s)$ K. La elección de estos bordes de absorción se debe a que son muy sensibles al entorno cristalino, por lo que se prestará especial atención a la influencia de los dopantes.

Por último, se empleará la teoría del funcional de densidad (DFT) para realizar un estudio de los defectos puntuales en TiO_2 , como las vacantes de oxígeno (V_O), sustitución catiónica y defectos combinados, analizando la DOS, DOS parcial, función de localización de electrones (ELF) y la carga efectiva de Bader. Los resultados de la estructura electrónica calculada teóricamente se contrastarán con los resultados experimentales obtenidos mediante las técnicas de espectroscopía XPS y XAS.

La presentación de los resultados, su análisis y conclusiones en relación a cada uno de estos objetivos se ha estructurado en siete capítulos, descritos a continuación:

- En este primer Capítulo se realiza una breve introducción de las propiedades más relevantes del TiO_2 y sus dos fases anatasa y rutilo estudiadas en esta tesis. Se incide en la relevancia e interés de la morfología, tamaño y el dopado presentando una visión general de sus aplicaciones más importantes. En la última parte se exponen los objetivos principales de la tesis y la organización de la misma.
- En el segundo Capítulo se presentan las muestras investigadas así como las condiciones de crecimiento VS óptimas para la fabricación de micro- y nanoestructuras, tanto puras como dopadas. A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas durante el estudio realizado, incluyendo una breve explicación de los fundamentos físicos y las condiciones de medida usadas en cada caso. También se describe el fundamento físico de los métodos computacionales empleados para la simulación de defectos puntuales.

1. Introducción

- En el Capítulo 3 se presentan los resultados experimentales junto a su análisis, relativos a las muestras de nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo puro y dopadas con V, Cr y Mn, junto con la caracterización morfológica, estructural, luminiscente (CL) y electrónica empleando las técnicas descritas en el Capítulo 2. Se presta especial atención al estado de oxidación de los dopantes y su influencia en la luminiscencia y entorno cristalino del Ti.
- En el Capítulo 4 se presentan los resultados relativos a las muestras de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa puro y dopado con Fe y Al, junto con la caracterización morfológica, estructural, luminiscente (PL) y electrónica. El estudio de la transformación de fase anatasa-rutilo se ha realizado induciendo la transformación térmicamente y empleando radiación láser UV ($\lambda = 325 \text{ nm}$). Los estudios XPS se realizan para obtener información de los defectos involucrados en la inhibición o promoción de la fase observada al dopar con Al o Fe, respectivamente, y mediante XAS (en modo transmisión) se analiza el estado de la transición comparando con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman. Empleando el láser UV se desarrolla un método de impresión o estampado láser para modificar la fase local en la superficie de TiO_2 dopado con Fe.
- En el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en los tratamientos térmicos VS para la síntesis de micro- y nanoestructuras alargadas de TiO_2 puro y dopado con Cr. Se realiza una caracterización morfológica, estructural y luminiscente (CL y PL) de las distintas muestras, prestando especial atención a la morfología que se obtiene a partir de los diferentes precursores. De las muestras dopadas con Cr se realiza un estudio detallado de las condiciones óptimas para la síntesis y control del dopado de microestructuras en forma de tubo y varillas. Combinando técnicas de espectroscopía Raman polarizado y difracción de electrones retrodispersados se completará la caracterización cristalográfica.
- El Capítulo 6 se centra en el estudio de microestructuras de morfología tubular y varillas de TiO_2 dopado con Cr crecidas mediante tratamientos térmicos VS. En primer lugar se realiza un estudio detallado de la influencia del Cr en los espectros Raman polarizados obtenidos en las facetas (110) contrastando los resultados con un monocristal de TiO_2 (110) en fase rutilo. Las propiedades luminiscentes de

las microestructuras se analizan mediante las técnicas de CL y PL. También se realiza un estudio preliminar de las capacidades de las microestructuras como guía de ondas y cavidad resonante. Finalmente la estructura electrónica se estudia en detalle mediante las técnicas de XPS, XPS resonante y XAS, prestando atención en la concentración de Cr y los efectos que produce en la BV y entorno cristalino del Ti. Estos resultados experimentales son contrastados con el estudio teórico de defectos puntuales (vacantes de oxígeno, defecto sustitucional de Cr y defecto combinado $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$) realizado mediante simulaciones DFT.

- Para finalizar, en el Capítulo 7 se hace una recopilación de las principales conclusiones que se han extraído a partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo de investigación.
- La bibliografía utilizada a lo largo de la tesis se encuentra disponible en el anexo final de Referencias.

1. Introducción

2

Técnicas experimentales y métodos computacionales

2.1. Muestras investigadas

En este trabajo se han fabricado y analizado muestras de TiO_2 micro- y nanoestructurado tanto en estado puro como dopado. Las muestras se dividen en dos bloques dependiendo del método de síntesis y morfología obtenida.

El primer bloque corresponde a muestras compuestas por nanopartículas de TiO_2 puro y dopadas con Al y Fe en fase anatasa y nanopartículas de TiO_2 puro y dopadas con V, Cr y Mn en fase rutilo, sintetizadas todas ellas por medio de precursores poliméricos.

El segundo bloque de muestras han sido crecidas empleando tratamientos térmicos Vapor-Sólido (VS) utilizando diversos precursores con el fin de obtener micro- y nanoestructuras alargadas (como hilos, varillas y tubos) de TiO_2 y TiO_2 dopado con Cr en fase rutilo.

2.1.1. Nanopartículas de TiO_2 puro y dopadas con elementos metálicos

Para sintetizar las nanopartículas de TiO_2 , tanto en estado puro como dopadas, se ha empleado un método *sol-gel* modificado denominado “*Liquid Mix*”, basado en el método patentado por Maggio P. Pechini en 1967 [95], en el que se utilizan precursores poliméricos. La elaboración del material ha sido supervisada por el Dr. Julio Ramírez-Castellanos en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Los precursores utilizados para la síntesis de TiO_2 puro son $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (Aldrich 97 %), ácido cítrico y etilenglicol, y para los dopantes se añaden los precursores listados en la Tabla 2.1. En primer lugar, se prepara una disolución de ácido cítrico con agua

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

desionizada, en una concentración 1:3. En segundo lugar, se añaden las cantidades estequiométricas de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ y del precursor del dopante seleccionado (V, Cr, Mn, Fe o Al), a la solución acuosa, mientras que la mezcla se mantiene bajo agitación continua y $T < 100$ °C (sin ebullición). Se añade la cantidad de etilenglicol en relación 2:3 al ácido cítrico, formándose el *gel* según se produce la evaporación del agua a $T > 100$ °C, dando lugar a una resina que, posteriormente, se calcina, obteniéndose un polvo fino de nanopartículas. Con objeto de eliminar residuos orgánicos, el polvo obtenido se somete a un tratamiento térmico a 350 °C durante 30 horas. Posteriormente, para completar la cristalización de las nanopartículas, las muestras se tratan a temperaturas comprendidas entre 450 y 650 °C durante 15 horas, dependiendo del dopante y fase deseada (ver Tabla 2.1). Las muestras obtenidas son monofásicas y con un contenido en carbono por debajo del límite de detección del analizador de carbono utilizado (Perkin Elmer 2400 CHN, con error del $\pm 0,01$ %).

Tabla 2.1: Lista de precursores empleados, pureza y temperaturas empleadas para la cristalización de la fase deseada.

Dopante	Precursor		T_C (°C)	Fase
Puro	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	Aldrich 97 %	650	Rutilo
Vanadio	NH_4VO_5	Aldrich 99 %	650	Rutilo
Cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 99 %	650	Rutilo
Manganeso	MnCO_3	Aldrich 99 %	650	Rutilo
Puro	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	Aldrich 97 %	550	Anatasa
Hierro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 99 %	450	Anatasa
Aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich 99 %	550	Anatasa

De esta forma, se han conseguido sintetizar nanopartículas de $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{V}$, Cr, Mn, Fe, Al) con altos grados de dopado ($0 < x < 0,3$) y homogeneidad en morfología y tamaño de partícula manteniendo una única fase cristalina, siendo ésta anatasa para las nanopartículas dopadas con Aluminio y Hierro y rutilo en el caso de las nanopartículas dopadas con Vanadio, Cromo y Manganeso. Una de las ventajas de este método de síntesis consiste en la combustión de materia orgánica a temperaturas relativamente bajas (< 450 °C) y el control preciso de la concentración y homogeneidad de dopantes respecto de otros métodos convencionales de tipo *sol-gel* [96]. Para mayor detalle sobre la síntesis de estos materiales se puede acudir a las referencias [12] y [14].

2.1.2. Micro- y nanoestructuras alargadas de TiO₂ puro y dopadas con Cromo

Para fabricar el grupo de muestras compuestas por micro- y nanoestructuras alargadas de TiO₂ en estado puro se han utilizado diferentes precursores, como polvo de Titanio metálico (Ti, Aldrich 99,9%), Nitruro de Titanio (TiN, Aldrich 99,9%) y polvo de nanopartículas de TiO₂ (sintetizadas por el método “*Liquid Mix*”) sometidos a tratamientos térmicos VS. Las muestras fabricadas poseen morfologías variadas como nanohilos, nano- y microvarillas y otras estructuras alargadas de mayor complejidad.

Empleando el mismo método, también se ha conseguido fabricar varillas y tubos de dimensiones micro- y nanométricas de TiO₂ dopado con Cr empleando diferentes tipos de precursor. Por un lado se han añadido diferentes cantidades de dióxido de cromo (α -Cr₂O₃, Aldrich 99,9%) a los precursores previamente mencionados (Ti y TiN), y por otro, se ha empleado como material precursor el polvo de nanopartículas de TiO₂ dopadas con Cr sintetizadas por el método “*Liquid Mix*”, descrito en el Apartado 2.1.1.

La principal ventaja de este método de fabricación respecto de otros métodos térmicos es la ausencia de catalizadores que puedan llegar a contaminar las muestras crecidas, y de sustratos añadidos ya que las estructuras de TiO₂ crecen sobre el propio material precursor. Además, tiene la ventaja de que el tiempo de tratamiento es relativamente rápido (1 – 15 h) frente al método de síntesis “*Liquid Mix*” (30 – 45 h).

El material precursor sometido a tratamientos térmicos VS está compuesto por polvo compactado con una prensa hidráulica Mega KP-30A aplicando una presión de 2 t para obtener pastillas con forma de disco de 7 mm de diámetro y 1 mm de espesor. En el caso de las muestras dopadas con cromo, las mezclas controladas de precursores de TiO₂ (Ti o TiN) y polvo de Cr₂O₃, han sido introducidas previamente en un molino centrífugo Retsch S100 de bolas de ágata de 20 mm para homogeneizar la mezcla y reducir el tamaño de grano.

Una vez elaboradas las pastillas, se introducen en un horno utilizando una barquilla de alúmina como soporte. Los hornos empleados son un horno de tipo mufla Carbolite RHF 1500 y dos hornos de tipo tubular OBERNAL ST112520 y CHESA 4800 donde se emplean tubos de cuarzo para introducir las muestras. Posteriormente las pastillas se someten a tratamientos térmicos asistidos por un flujo controlado de gas Argón de entre 0,8 y 1,6 l/min, como se muestra en el esquema de la Figura 2.1.

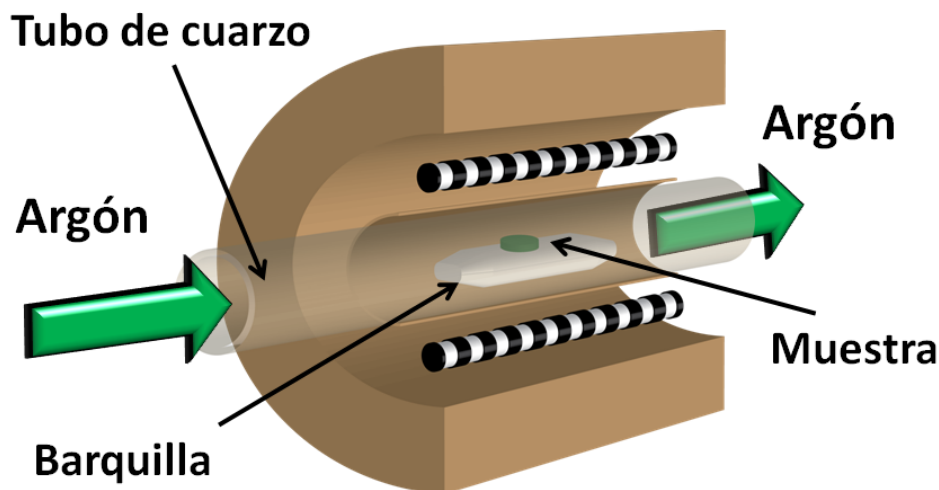


Figura 2.1: Esquema de horno tubular como el empleado durante los procesos VS.

Al aumentar la temperatura se forma una atmósfera sobresaturada sobre la pastilla precursora, producto de la evaporación de las partículas más superficiales de la muestra en contacto con la atmósfera de Ar. Estas partículas pueden ser arrastradas por el flujo de gas, favoreciendo su depósito y condensación sobre la misma superficie de la pastilla. La presencia de centros de nucleación favorecerá la condensación del material precursor para dar lugar al crecimiento de micro- y nanoestructuras. La principal ventaja de este mecanismo de crecimiento Vapor-Sólido (VS), frente a otras técnicas de crecimiento, es la de no necesitar un catalizador específico ya que todo el proceso es llevado a cabo sobre el propio precursor, que actúa a la vez como fuente y sustrato, sin incorporación de impurezas provenientes de un catalizador.

Los tratamientos térmicos VS realizados a presión atmosférica están representados esquemáticamente en la Figura 2.2. Se pueden diferenciar dos tipos de tratamiento: *simple* y *escalonado*.

El tratamiento simple consiste en un único ciclo térmico que está compuesto por un incremento lineal de temperatura (o rampa) que dura entre 90 y 180 minutos hasta alcanzar la temperatura del tratamiento (T_1), y una etapa en la que se mantiene la temperatura constante durante un tiempo predeterminado o tiempo de tratamiento (t_1) que puede variar entre 1 – 15 horas. Posteriormente se apagan las resistencias y

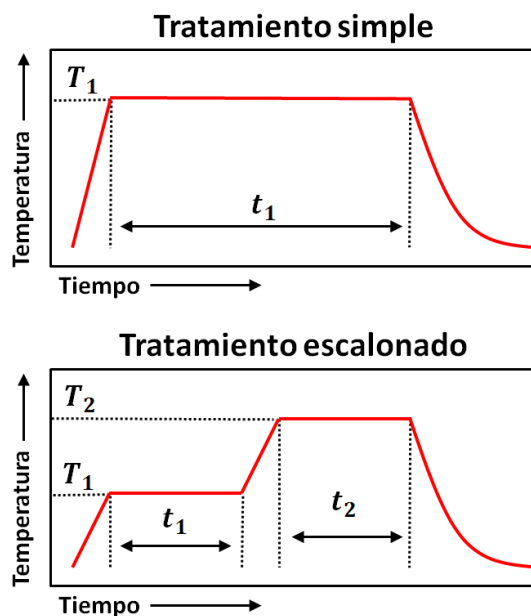


Figura 2.2: Esquema de los tipos de tratamientos térmicos realizados.

se deja enfriar la muestra, sin emplear ningún tipo de sistema de enfriamiento, hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente.

El tratamiento escalonado consiste en un ciclo térmico con dos etapas de temperatura constante, con un tiempo de rampa de 60 minutos entre la primera y segunda etapa hasta alcanzar la temperatura del tratamiento (T_2), que se mantendrá constante durante un tiempo (t_2) de 1 – 8 horas para posteriormente desconectar las resistencias y dejar enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. En general el primer ciclo de temperatura se realiza para favorecer las condiciones de oxidación en las muestras fabricadas empleando TiN como precursor.

En la Tabla 2.2 se encuentra la lista de tratamientos térmicos realizados para la fabricación de micro- y nanoestructuras de TiO_2 y TiO_2 dopado con Cromo empleando como precursores titanio metálico, nitruro de titanio y polvo comercial de TiO_2 , y en la Tabla 2.3 se encuentra la lista de tratamientos térmicos de un ciclo empleando como precursor polvo compactado de nanopartículas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,05$ y $0,10$) para la obtención de varillas y tubos de dimensiones micro- y nanométricas.

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

Tabla 2.2: Tratamientos térmicos 1 - Lista de precursores empleados y sus correspondientes ciclos térmicos para la obtención de TiO_2 y TiO_2 dopado con Cr.

Tratamiento	Ti	Ti+Cr ₂ O ₃	TiN	TiN+Cr ₂ O ₃
T_1 (°C)	750 – 900	800	300	300, 750
t_1 (h)	1, 2, 8	2, 8	3	3
T_2 (°C)	—	—	800, 900	800, 1300
t_2 (h)	—	—	8	2, 4, 8
Flujo Ar (l/min)	1,6	1,6	0,8	0,8 – 1,6

Tabla 2.3: Tratamientos térmicos 2 - Lista de tratamientos térmicos VS de un ciclo empleando como precursor polvo de nanopartículas dopadas con Cromo bajo un flujo de Argón de 1,6 l/min.

	Temperatura de tratamiento		
% cat. Dopante	1200 °C	1300 °C	1400 °C
5 % Cr	10 h	5, 10, 15 h	10 h
10 % Cr	10 h	5, 10, 15 h	10 h

2.1.3. Nomenclatura

Para simplificar la identificación de las distintas muestras analizadas durante el trabajo de investigación, se ha empleado una nomenclatura que refleja tanto el material que compone la muestra como el tratamiento realizado. Para identificar el material, dependiendo de si se trata de polvo de nanopartículas dopadas o de TiO_2 crecido a partir de tratamientos VS se utiliza una nomenclatura diferente:

- Polvo de nanopartículas: “ **Mx** ”, donde M representa el metal introducido como dopante y x representa la concentración catiónica (% cat.). Por ejemplo, “*V05*” corresponde a una muestra de polvo de nanopartículas de TiO_2 dopadas con un 5 % cat. de Vanadio o $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$.
- TiO_2 crecido a partir de tratamientos VS: “ **P_Mx** ”, donde P representa el precursor utilizado, M el dopante en los casos correspondientes, y x la concentración catiónica presente en la mezcla inicial. Por ejemplo, “*TiN-Cr10*” corresponde a una muestra de TiO_2 dopado con Cromo empleando como precursor una mezcla de TiN y un 10 % cat. de Cr_2O_3 .

Por otro lado, los tratamientos térmicos simples y escalonados se van a caracterizar por su temperatura y tiempo de tratamiento, obviando tanto los tiempos de rampa como el tiempo y la temperatura de la primera etapa en el caso de los tratamientos escalonados dado que son parámetros que una vez se han establecido los valores óptimos se han mantenido fijos, como se indica en la Tabla 2.2. De esta forma para un tratamiento específico se añadirá el sufijo “- T - t ” al código asociado al precursor correspondiente, donde T corresponde a la temperatura del tratamiento en °C y t el tiempo que se mantiene a esa temperatura. Por ejemplo:

- “**Cr10-1300-10h**”: Corresponde a una muestra de polvo de nanopartículas de $\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$ sometida a un tratamiento térmico a 1300 °C y 10 horas de duración.
- “**TiN-900-8h**”: Corresponde a una muestra de TiO_2 crecida a partir de polvo de TiN sometido a un tratamiento térmico de 900 °C durante 8 horas.

Dada la variedad de muestras estudiadas, distinguidas por su fase cristalina (anata-sa o rutilo), morfología (nanopartículas o estructuras alargadas) y dopante (V, Cr, Mn, Fe o Al), la presentación de las muestras se encontrará al inicio del Capítulo que corresponda.

2.2. Técnicas de Caracterización

Para obtener información morfológica, estructural, óptica y química, a nivel micro- y nanométrico se han empleado las diferentes técnicas de caracterización que se describen en la presente Sección. Las técnicas empleadas se pueden clasificar en tres grupos diferenciados dependiendo del tipo de fuente de excitación o sonda empleado ya sean electrones (e^-) o fotones ($h\nu$) de energías en el rango Visible-UV (láser) o de alta energía (Rayos-X). El tipo de información obtenida dependerá de la señal generada por la muestra tras interaccionar con la sonda. Para el análisis será necesario emplear un detector apropiado para recoger la información que proviene de la muestra. En la Tabla 2.4 están clasificadas las técnicas empleadas así como la información básica que podemos obtener de ellas.

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

Tabla 2.4: Técnicas experimentales - Clasificación de las técnicas experimentales en función de la fuente de excitación empleada.

Fuente	Técnica	Señal analizada	Información
e^-	SEM	e^- secundarios	Morfología
	CL	$h\nu$ (IR-Vis-UV)	Luminiscencia
	EDX	$h\nu$ (Rayos-X)	Composición
	EBSD	e^- retrodispersados	Estructura
	TEM/HRTEM	e^- transmitidos/difractados	Estructura
$h\nu$ (Láser)	Raman	$h\nu$ dispersados	Estructura
	PL	$h\nu$ (IR-Vis-UV)	Luminiscencia
$h\nu$ (Rayos-X)	XRD	$h\nu$ Rayos-X difractados	Estructura
	XPS	e^- fotoemitidos	Composición
	XAS	$h\nu$ Rayos-X absorbidos	Composición

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) permite obtener imágenes topográficas con elevada resolución, a partir de los electrones con energías inferiores a 50 eV generados tras la interacción del haz de electrones acelerados, provenientes del cátodo, con la muestra analizada. Tan sólo aquellos electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie (entre 1 y 5 nm) tendrán energía suficiente para abandonar la muestra y llegar al detector. El sistema de detección para generar imágenes de topografía en un SEM consiste en un centelleador conectado a un fotomultiplicador mediante una guía de ondas. Los electrones producidos inelásticamente tras la interacción del haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra son acelerados hacia el centelleador, produciendo una señal luminosa cuya intensidad es proporcional al número de electrones generados. La señal asociada a estos electrones, denominados electrones secundarios (SE), es muy sensible a la topografía de la muestra puesto que provienen de un volumen muy pequeño próximo a la superficie de la muestra. El control del barrido, colimación y enfoque del haz se realiza mediante un sistema de lentes magnéticas dispuestas en el interior del microscopio, que trabaja en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ Torr). La sincronización del sistema de barrido del haz sobre la muestra con el sistema de detección de electrones permite adquirir imágenes con resolución espacial elevada que puede oscilar entre unos pocos nanómetros y decenas de nm dependiendo de las

condiciones de observación.

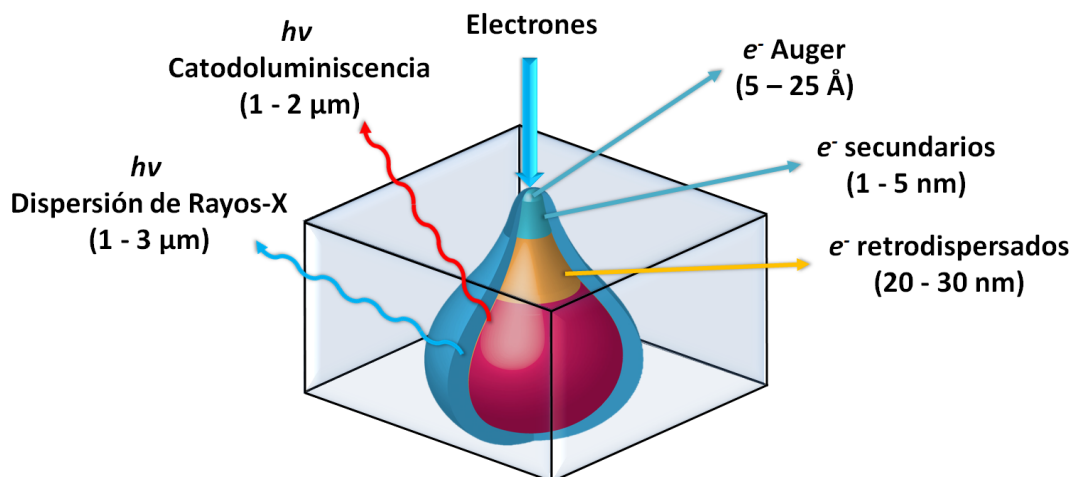


Figura 2.3: Volúmenes de generación ilustrativos de las distintas señales generadas por la interacción de los electrones en un SEM

Un microscopio SEM también es una herramienta que permite observar otros fenómenos producto de la interacción de los electrones de alta energía con el material. La Figura 2.3 representa las distintas señales generadas en un SEM y los rangos de generación aproximados. Las señales generadas, se describirán detenidamente en los apartados siguientes.

En la realización de este trabajo de tesis se han empleado tres microscopios SEM: un HITACHI S-2500, un Leica 440 Stereoscan y un FEI Inspect S, trabajando con potenciales de aceleración de electrones entre 7 y 20 kV, intensidades de corriente desde los picoamperios a microamperios y temperaturas entre los 100 y 300 K.

2.2.2. Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL) es una técnica de caracterización no destructiva basada en la excitación de luminiscencia de un material mediante un haz de electrones acelerados. Debido a la elevada energía adquirida por los electrones en un SEM (5 a 30 keV), la emisión originada mediante este proceso de excitación proviene de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el material. Al interaccionar el haz de electrones acelerados con la muestra, se generan miles de pares *electrón-hueco*, parte de los cuales se recombinan de forma radiativa generando fotones en el rango visible, IR o UV

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

cuyo análisis permite caracterizar las propiedades luminiscentes de la muestra. En la Figura 2.4 están representados los principales procesos que dan lugar a luminiscencia en semiconductores. Estas recombinaciones radiativas pueden ser intrínsecas, cuando las transiciones se producen de banda a banda (ejemplo 3 en la Figura 2.4), o extrínsecas, cuando las transiciones se producen entre niveles dentro del intervalo de energías prohibidas debido a defectos dentro del material y/o la presencia de dopantes (ejemplos 4 a 8). La señal de CL que medimos depende de muchos factores, como pueden ser la estructura cristalina, orientación, densidad de defectos, intensidad del haz de electrones, energía de los electrones incidentes y temperatura, por lo que estos parámetros se tendrán en cuenta durante el análisis de la señal de CL.

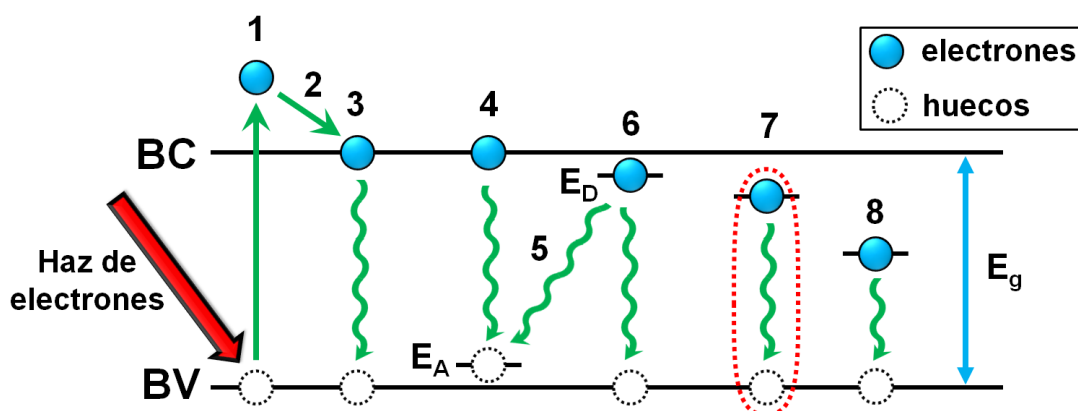


Figura 2.4: Esquema de los principales procesos involucrados en la generación de señal de CL: (1) Creación de un par *electrón-hueco*, (2) desexcitaciones no radiativas, (3) transición de banda de conducción (BC) a banda de valencia (BV), (4) transición de BC a nivel aceptor, (5) transición de nivel donador a nivel aceptor, (6) transición de nivel donador a BV, (7) recombinación de un excitón y (8) transición de un nivel profundo a BV.

El volumen del que procede la señal de CL depende de la región del material en la que los electrones del haz incidente disipan su energía, activando los distintos mecanismos radiativos. En general los fotones provienen de un volumen micrométrico cercano a la superficie cuya forma depende del número atómico del material (Z) y la energía del haz incidente. Así, para Z pequeños, el volumen de generación presenta forma de lágrima, siendo aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$ y semiesférico para Z mayores. La dimensión vertical de este volumen se denomina rango de penetración o *Rango de*

Gruen (R_G) y se puede calcular empleando la fórmula de Kanaya-Okayama [97]:

$$R_G = \frac{0,0276A}{\rho Z^{8/9}} E_b^{5/3} \quad (\mu\text{m}) \quad (2.1)$$

donde A es el peso atómico en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ρ es la densidad en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Z es el número atómico y E_b es la energía del haz de electrones en keV. Utilizando los valores de densidad de las Tablas 1.1 y una energía del haz de electrones de 20 keV, se obtienen unos valores de R_G de 2,2 μm para la anatasa y 2,0 μm para el rutilo.

En el SEM, el haz puede desplazarse sobre la superficie de la muestra, permitiendo adquirir una señal de luminiscencia punto a punto con la que conformar imágenes de CL de elevada resolución espacial por medio de un fotomultiplicador (PM) colocado en la ventana del SEM. Los contrastes que se pueden observar se deben a variaciones en la distribución espacial de centros de recombinación. Dependiendo del volumen de generación, el tamaño del haz de electrones y la longitud de difusión de portadores minoritarios del material, se pueden alcanzar resoluciones de décimas de μm .

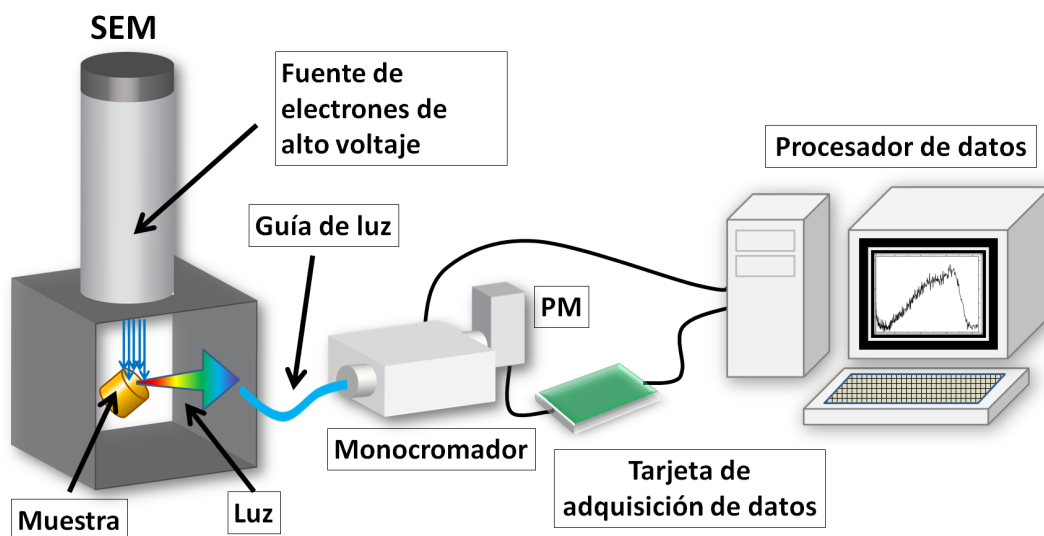


Figura 2.5: Esquema del sistema de conteo de fotones para medir espectros de CL

Para realizar la adquisición de los espectros de catodoluminiscencia se dispone de una cámara CCD Hamamatsu PMA-12 que recoge la luz desde la cámara del SEM a través de una guía de luz en un rango de longitudes de onda desde 200 a 950 nm. El

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

dispositivo está directamente comunicado con el software de adquisición de datos para su posterior análisis. En los casos donde la sensibilidad de la cámara CCD no permite obtener espectros de CL con intensidad suficiente, se ha empleado un sistema compuesto por una guía de luz para recoger la señal óptica del microscopio, un monocromador Oriel Cornerstone 1/4m, un fotomultiplicador (PM) Hamamatsu R928 en modo contador de fotones, una tarjeta de adquisición de datos y un ordenador que controla el monocromador y recibe los datos necesarios para poder representarlos en un rango de longitudes de onda de 300 a 900 nm. El esquema de este sistema denominado “conteo de fotones” (PC) está representado en la Figura 2.5.

Como se ha dicho anteriormente, la temperatura de la muestra es un factor importante en la emisión de CL. A temperatura ambiente, la señal de CL compite con las transiciones no radiativas en las que intervienen fonones. Al disminuir la temperatura, también disminuye la contribución de los fonones, de modo que por lo general las bandas de emisión de CL son mas intensas y estrechas. Por esta razón, se dispone de un sistema de control de temperatura compuesto por una termorresistencia, un termopar y un circuito de enfriamiento mediante nitrógeno líquido y N₂ gas que permite trabajar en un rango de temperaturas entre 80 y más de 300 K.

2.2.3. Dispersión de Rayos X en Energías

Las medidas de la composición y concentración química se han obtenido en cada muestra mediante espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDX). Esta técnica se basa en la detección de la energía de los fotones de Rayos X emitidos por la muestra debido a la incidencia de un haz de electrones de un SEM. Si los electrones excitados provienen de las capas atómicas profundas, éstas quedan vacantes produciéndose una serie de desexcitaciones para devolver al átomo a su estado fundamental, como se observa en la representación del proceso en la Figura 2.6 a) y b). Estas desexcitaciones en forma de fotones tienen una energía muy definida y característica de cada elemento [98], lo que nos proporciona información química del material. Estas transiciones fueron determinadas en 1913 por Moseley [99]. A partir de los resultados experimentales se dedujo una expresión de la frecuencia del fotón emitido en función del número atómico Z , conocida como ley de Moseley: $\sqrt{\nu} = k(Z - \sigma)$ donde k y σ son constantes que dependen de cada serie estudiada. Las líneas que se observan dependen del nivel energético del que provengan los electrones excitados.

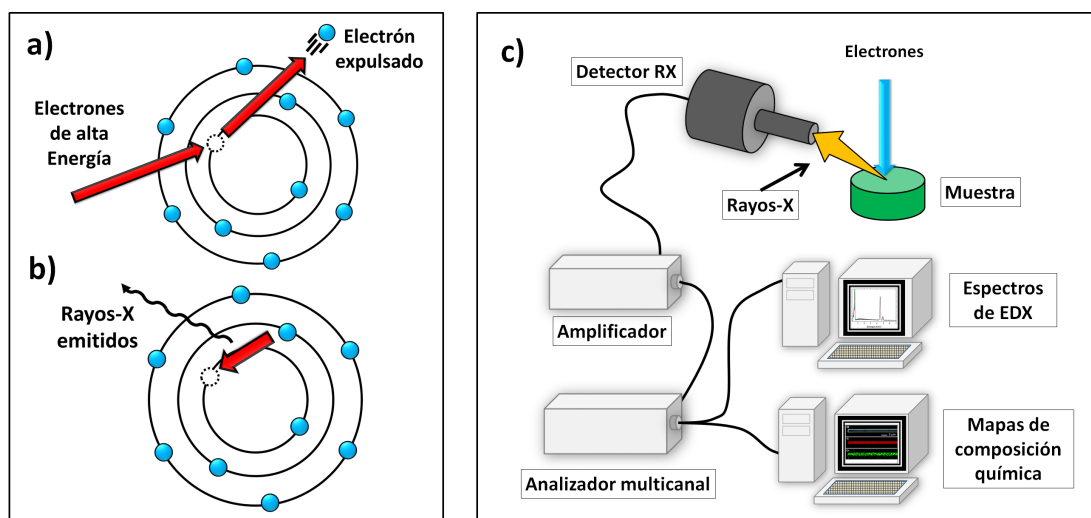


Figura 2.6: Esquema del proceso de emisión de rayos X: a) Un electrón incidente arranca un electrón dejando un hueco en una capa atómica profunda, y b) un electrón de una capa superior se relaja ocupando el hueco liberando un fotón de alta energía; c) Esquema del sistema de detección de Rayos-X.

En este trabajo se ha utilizado un sistema de detección de Rayos-X Bruker AXS 4010 acoplado a un microscopio SEM Leica 440 Stereoscan. El detector (XFlash 4010) está formado por un dispositivo de silicio SDD (*Silicon Drift Detector*) de alta sensibilidad que genera pulsos proporcionales a la energía del fotón detectado. Los pulsos que se generan son amplificados y separados para ser almacenados en un analizador multicanal, que está asociado a un programa de adquisición de datos donde posteriormente se elimina la señal de radiación de fondo (*Bremsstrahlung*) y se aplican una serie de correcciones, conocidas comúnmente como correcciones ZAF [100], para compensar los cambios en la sección eficaz de generación de Rayos-X, que dependen del número atómico Z y los efectos producidos por los fenómenos de absorción y fluorescencia de Rayos-X en las muestras. En la Figura 2.6 c) está representado el esquema del sistema de detección de Rayos-X empleado.

Los valores de la energía de Rayos-X e intensidad relativa entre máximos de dispersión de los elementos químicos se encuentra tabulada y almacenada en la base de datos del programa de análisis de espectros de EDX (*Esprit*) con sensibilidad para cuantificar concentraciones de hasta 100 ppm dependiendo de las condiciones de medida. Además, el sistema es capaz de sincronizar el barrido del SEM con el detector de Rayos-X para

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

formar una imagen de la muestra en función de los elementos químicos que tengamos seleccionados dándonos información de su distribución espacial con resolución del orden de $0,5 - 3 \mu\text{m}$. La resolución alcanzada depende del volumen de generación de la señal, por lo que está directamente relacionada con la energía del haz de electrones del SEM. Para adquirir espectros de EDX es necesario aplicar un potencial de aceleración de electrones de al menos 1,5 veces mayor a la energía del fotón que se desea detectar, por lo que la resolución también vendrá limitada por los elementos químicos que componen la muestra.

2.2.4. Difracción de Electrones Retrodispersados

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD) es una técnica no destructiva empleada para la identificación de fases y direcciones cristalinas a partir del análisis de los patrones generados por la difracción de electrones, también llamados patrones o líneas de Kikuchi [101].

Esta técnica se emplea habitualmente en un SEM haciendo incidir el haz de electrones a un ángulo de unos 70° respecto de la normal a la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados generalmente proceden de un pequeño volumen de la muestra, entre $20 - 30 \text{ nm}$ de profundidad dependiendo del tipo de material y energía empleada. Los electrones difractados por los planos de la red cristalina interferirán de forma constructiva y destructiva formando conos de difracción cuyo eje estará orientado según la dirección normal al plano cristalino que lo genera. Su ángulo θ sigue la ley de Bragg:

$$n\lambda_{e^-} = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (2.2)$$

donde n es un número entero, λ_{e^-} es la longitud de onda asociada a los electrones incidentes, d_{hkl} es la distancia entre los planos de difracción con índices de Miller (h , k , l) y θ_{hkl} es el ángulo de difracción correspondiente. El eje de los conos de difracción está orientado según la dirección normal al plano cristalino que los genera.

Por medio de una pantalla fosforescente y una cámara CCD podremos observar las intersecciones de estos conos con la pantalla formando así las bandas o líneas de Kikuchi, que serán características de cada material y orientación cristalina. De esta forma, las intersecciones y ángulos entre bandas de Kikuchi estarán asociados a intersecciones y

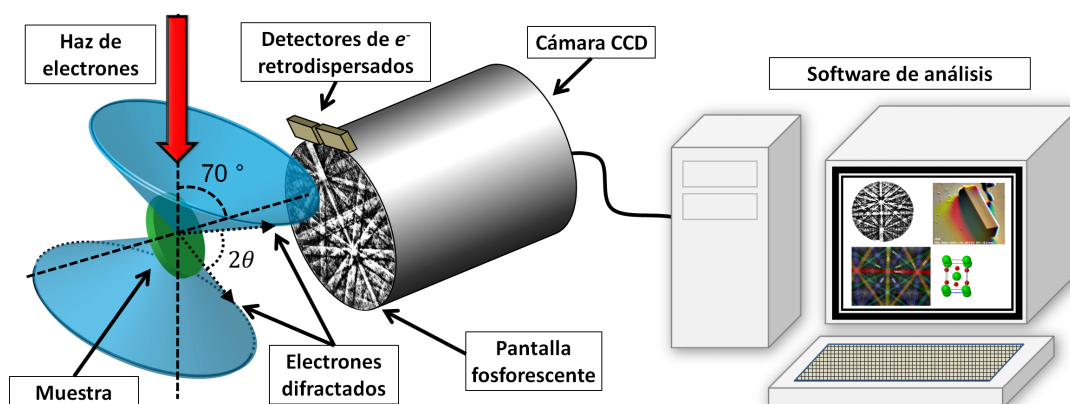


Figura 2.7: Esquema del montaje experimental para la obtención y análisis de EBSD.

ángulos entre planos de la red cristalina observada. Mediante una serie de detectores de electrones retrodispersados también es posible obtener imágenes de la muestra. En la Figura 2.7 está representado el esquema del montaje experimental empleado para la detección y análisis de EBSD. El sistema empleado es un Bruker Quantax e^- Flash 1000 EBSD Detector. Por medio del programa de análisis QUANTAX CrystAlign es posible determinar la fase y orientación cristalina de la muestra en tiempo real por medio de transformaciones de Hough [102] de los patrones formados en la pantalla fosforescente comparados con las correspondientes transformaciones de patrones de EBSD simulados teóricamente. El programa produce directamente la figura de polos de la región explorada, en la que cada uno de los polos representados corresponde a un plano de difracción o punto de la red recíproca. La orientación cristalina de la superficie del cristal puede deducirse a partir de la proyección estereográfica de la figura de polos, usando como eje de zona la dirección normal a la superficie de la muestra. Aquel polo que pase justo por el centro de la proyección estereográfica corresponderá con el plano paralelo a la superficie de la muestra. Con este procedimiento también es posible obtener mapas tanto de fases como de orientaciones cristalinas sincronizando el barrido del microscopio SEM con el sistema de detección de EBSD. Mediante este proceso es posible obtener dimensiones de entornos monocristalinos sobre la muestra con una resolución espacial que puede alcanzar unas decenas de nm.

2.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener imágenes de alta resolución a partir del análisis de electrones de alta energía (del orden de cientos de keV) que atraviesan la muestra. Una de las principales ventajas de esta técnica de microscopía consiste en la posibilidad de obtener información del espacio real y recíproco [103]. De esta forma, es posible obtener imágenes de alta resolución (también HRTEM) con resolución espacial del orden del Å o menores, dependiendo de las condiciones de observación, lo que permite identificar ordenamientos atómicos, planos y defectos cristalinos. También es posible estudiar el espacio recíproco a partir de la difracción de electrones en un área seleccionada (SAED). Los patrones de difracción se forman a partir de todos los haces de electrones difractados en los planos cristalográficos que siguen la ley de Bragg (ver Ecuación 2.2) aportando información sobre la estructura cristalina y la orientación.

A diferencia de un microscopio SEM, para observar una muestra en TEM es necesario prepararla de una forma especial con el objetivo de obtener un espesor suficientemente pequeño para que los electrones puedan atravesarla. En los casos más sencillos como nanopartículas y nanoestructuras con dimensiones del orden de decenas de nanómetros o menores, las muestras son dispersadas con ultrasonidos en una solución de butanol o tolueno y posteriormente son depositadas sobre una rejilla de Cu cubierta con una membrana porosa de carbono.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión se han realizado en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Se han utilizado los microscopios JEOL JEM 2100 y JEOL JEM 3000F, que operan a energías de 200 y 300 keV, respectivamente.

2.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que proporciona información estructural y composicional del material a analizar. La técnica se basa en el análisis de la luz dispersada inelásticamente por el material, también conocida como dispersión Raman. El origen de estas dispersiones inelásticas provienen tanto de interacciones con fonones de la red, como vibraciones moleculares y, en general, por cualquier excita-

ción de tipo vibracional asociado a iones y electrones en sólidos tanto cristalinos como amorfos [104].

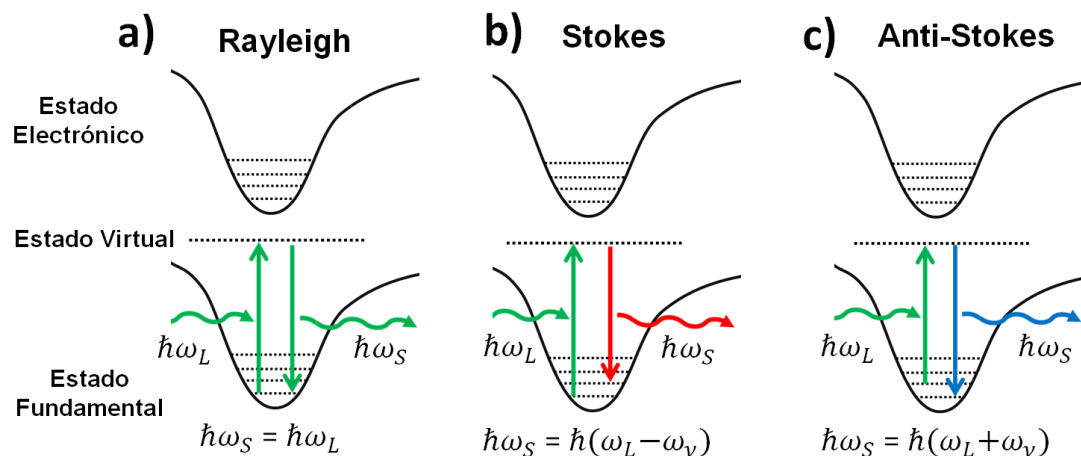


Figura 2.8: Diagrama de niveles correspondiente a: a) dispersión elástica (Rayleigh), b) dispersión inelástica que involucra la creación de un fonón (Stokes), c) dispersión inelástica que involucra la aniquilación de un fonón (Anti-Stokes).

Cuando una luz monocromática de energía $\hbar\omega_L$ (por ejemplo un láser) incide sobre el material pueden ocurrir dos tipos de interacción inelástica asociados a este tipo de dispersión, dependiendo de si en la red se ha creado o aniquilado un fonón (Raman de primer orden) o varios fonones (Raman de segundo y sucesivos órdenes). En los casos donde la energía del fotón incidente es menor que un estado electrónico excitado estamos bajo las condiciones de dispersión Raman convencional. Cuando el fotón incidente ($\hbar\omega_L$) interacciona elásticamente, la energía del fotón dispersado es $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L$, proceso conocido como dispersión Rayleigh (Figura 2.8 a)). En cambio, si la energía del fotón dispersado ($\hbar\omega_S$) es menor que $\hbar\omega_L$ significa que una cantidad de energía $\hbar(\omega_L - \omega_S)$ ha sido transferida al medio mediante la creación de un fonón ($\hbar\omega_v$), también conocido como proceso *Stokes* (Figura 2.8 b)). Si ocurre lo contrario, es decir, que $\omega_S > \omega_L$ el proceso involucra la aniquilación de un fonón de la red y se denomina proceso *Anti-Stokes* (Figura 2.8 c)). Los procesos *Anti-Stokes* van a depender fuertemente de la temperatura, por lo que tendrán una mayor participación a medida que el material se encuentre más lejos de su estado fundamental [104].

En materiales semiconductores estos efectos pueden verse alterados cuando la energía

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

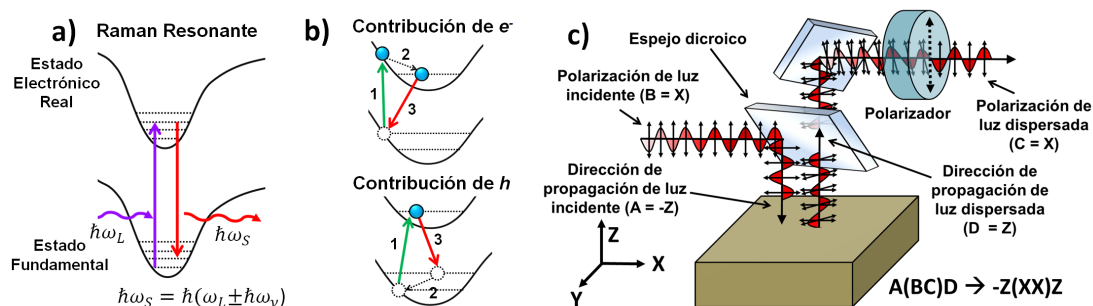


Figura 2.9: a) Diagrama de niveles correspondiente a dispersión Raman Resonante; b) contribuciones de electrones y huecos en la señal Raman Resonante; c) Un ejemplo representativo de asignación de ejes en la notación de Porto.

que poseen los fotones incidentes sea superior al intervalo de energías prohibidas del semiconductor ($\hbar\omega_L > E_g$) o a un estado electrónico real, ya que en estos caso el haz es absorbido por el material. Los espectros Raman adquiridos bajo esta condición se dice que son resonantes, como en el ejemplo de la Figura 2.9 a). En estos casos las dispersiones Raman de primer orden se pueden dar acompañadas por otros mecanismos de dispersión tras la creación y aniquilación de pares *electrón-hueco* provocando que la probabilidad de dispersión de ciertos modos vibracionales se pueda ver incrementada incluso en varios ordenes de magnitud en comparación con el Raman convencional. En la Figura 2.9 b) están representadas las contribuciones de electrones (e) y huecos (h) que se dan lugar en las dispersiones Raman resonantes. En ambos casos los procesos consisten en tres eventos cuánticos: (1) creación de un par $e-h$ tras la aniquilación de un fotón incidente, (2) la excitación sufre una serie de dispersiones fonónicas y (3) se crea un fotón tras la aniquilación de un par $e-h$. Estos procesos generalmente vienen acompañados de otros mecanismos de recombinación o relajación como puede ser la luminiscencia o fluorescencia. Además, la presencia de portadores permite observar interacciones no permitidas como pueden ser ciertos modos ópticos prohibidos o inactivos en la espectroscopía Raman convencional de primer orden, que pueden ser inducidas debido a una fuerte interacción fonón-electrón [105, 106] aportando información adicional al Raman convencional.

En general los modos vibracionales tienen un fuerte carácter anisótropo cuando la luz incidente se encuentra polarizada. La intensidad Raman de ciertos modos vibracionales tendrán máximos o mínimos de dispersión en función de la geometría del cristal

respecto de sistema de medida. Para determinar la geometría del experimento se emplea, de forma generalizada, la notación de Porto [107]. La notación de Porto, representada en la Figura 2.9 c), consiste en cuatro letras, A(BC)D, donde A y B corresponden a las direcciones de propagación y polarización del haz incidente, respectivamente, mientras que C y D corresponden a las direcciones de polarización y propagación del haz dispersado, respectivamente. Las direcciones se definen respecto del sistema de laboratorio (X, Y, Z) donde, por lo general, se corresponden con direcciones cristalinas del material a analizar. Esta técnica se denomina Raman polarizado y es útil para determinar orientaciones cristalográficas en monocristales [108].

Otros efectos que podemos observar en la espectroscopía Raman están relacionados con el tamaño de partícula del material. El tamaño de partícula influye en el carácter anisótropo de la luz dispersada debido a que en materiales policristalinos o con diámetros menores al foco del láser estaremos observando la contribución de un número elevado de partículas con orientaciones cristalinas distribuidas aleatoriamente en cada experimento. Sin embargo, a medida que disminuye el tamaño de partícula es posible observar desplazamientos y ensanchamientos de modos vibracionales debidos a confinamiento cuántico y relajación de la regla de selección $q \simeq 0$ [109, 110].

Para este trabajo hemos empleado un Microscopio de Barrido Láser Confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 equipado con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm (Rojo, Visible) y un láser de He-Cd Kimmon IK Series de longitud de onda de 325 nm (UV) y una potencia de salida de 25 mW lo que en el caso del TiO_2 ($E_g = 3 - 3,2$ eV) permite estudiar tanto la dispersión Raman convencional (VIS) como la dispersión Raman resonante (UV). El sistema también dispone de una serie de filtros neutros para ajustar la intensidad de excitación del láser y evitar efectos térmicos. La técnica es de carácter local, permitiendo obtener información en áreas o volúmenes de dimensiones sub-micrométricas que por lo general vendrán limitadas por el diámetro del foco del láser ($\sim 2 \mu\text{m}$) y el tamaño de la apertura (variable entre 50 y 400 μm) seleccionado. Además, el sistema permite monitorizar la plataforma portamuestras en las direcciones laterales X e Y con el objetivo de obtener información en áreas de hasta $300 \times 300 (\mu\text{m})^2$ con resolución espacial del orden de 300 nm.

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

2.2.7. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) es una técnica de caracterización no destructiva que consiste en la emisión de luz como resultado de la excitación del material con fotones. Es una técnica que, al igual que la CL, también nos permite analizar las recombinaciones radiativas intrínsecas y extrínsecas de los materiales semiconductores [111], sin embargo, los diferentes mecanismos de excitación de los centros luminiscentes asociados a cada técnica aportan, por lo general, información complementaria que puede ser de utilidad. La principal ventaja de la PL respecto de la CL es la posibilidad de seleccionar la longitud de onda de excitación, lo que puede ayudar a determinar el origen de ciertas recombinaciones radiativas.

La señal de PL se produce cuando un par *electrón-hueco* fotogenerado se recombina de forma radiativa. Para observar un espectro de PL es necesario que el material sea capaz de absorber la luz incidente, por lo que el espectro de PL dependerá, en general, de la longitud de onda (λ) de excitación. Cuando la longitud de onda de excitación tiene una energía superior al E_g del material, entre 3 y 3,2 eV para el TiO_2 , la probabilidad de absorber luz será mayor. La luz emitida por la muestra se recoge por medio de una cámara CCD Synapse 354308 en un rango de longitudes de onda entre 340 y 900 nm.

Los espectros de PL de este trabajo han sido medidos a temperatura ambiente, empleando un láser UV de He-Cd Kimmon IK Series de 325 nm en un Microscopio de Barrido Láser Confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800.

2.2.8. Difracción de Rayos-X

La difracción de Rayos-X (XRD) es una técnica no destructiva que aporta información de la estructura cristalina y la composición de la muestra. Un haz monocromático de Rayos-X que incide sobre una red cristalina se difracta según la ley de Bragg representada en la Figura 2.10 a), de forma análoga a la difracción de electrones retrodispersados descrito en la Sección 2.2.4, donde la longitud de onda difractada (λ_{XR}) procede, en este caso, de una fuente de Rayos-X:

$$n\lambda_{\text{XR}} = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (2.3)$$

Esta técnica, además de proporcionar información estructural, nos aporta información relativa a las dimensiones y distorsiones presentes en el material. Cuando las

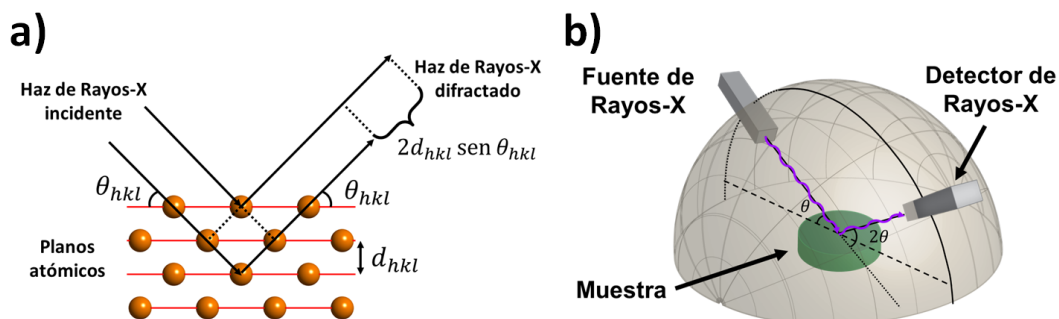


Figura 2.10: a) Esquema representativo de la ley de Bragg; b) Esquema de funcionamiento de un difractómetro para obtener difractogramas de XRD en modo $\theta - 2\theta$.

dimensiones de las partículas que conforman el material se reducen, los máximos de difracción tienden a ensancharse. El tamaño de grano promedio (D) se puede determinar por medio de la fórmula de Scherrer [112]:

$$D = \frac{K \lambda_{RX}}{B \cos \theta} \quad (2.4)$$

donde K es una constante adimensional próxima a la unidad denominada factor de forma, que depende de varios factores como los planos que determinan la difracción y forma de los granos, λ_{RX} es la longitud de onda difractada, B se define como la anchura a media altura (FWHM) del máximo de difracción analizado, y θ el ángulo de difracción de la familia de planos correspondiente.

Las medidas de XRD han sido llevadas a cabo en un difractómetro PANalytical modelo X'Pert MPD, empleando una geometría $\theta - 2\theta$, como se muestra en la Figura 2.10 b). Los Rayos-X difractados se recogen por medio de un contador electrónico que puede barrer ángulos alrededor de la muestra de prácticamente 180° . El sistema emplea un ánodo de Cu que emite Rayos-X con una longitud de onda de $\lambda_{RX} = 1,5404 \text{ \AA}$. También se pueden adquirir difractogramas de Rayos-X controlando la temperatura de la muestra (termo-difractogramas) en una cámara Anton Paar HTK1200 con rotación de muestra y rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 1200°C . Estas medidas han sido realizadas en el CAI de Difracción de Rayos-X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.9. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X

En la espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS) la muestra es iluminada con una luz monocromática que genera emisión de electrones por efecto fotoeléctrico. La luz monocromática puede ser generada de diversas formas como lámparas de descarga de gas, fuentes de Rayos-X o por radiación sincrotrón cuya principal ventaja respecto de otras fuentes es la posibilidad de poder seleccionar la energía de la luz que puede ir desde el IR hasta Rayos-X de alta energía, además de un alto flujo del orden de $10^{10} - 10^{12}$ f/s (fotones por segundo). La técnica de XPS es especialmente sensible a la superficie debido al poco recorrido libre medio de electrones fotoemitidos en los sólidos de forma que la información que se recoge se encuentra en un rango de unos pocos nm o incluso Å, dependiendo del material y la geometría del experimento.

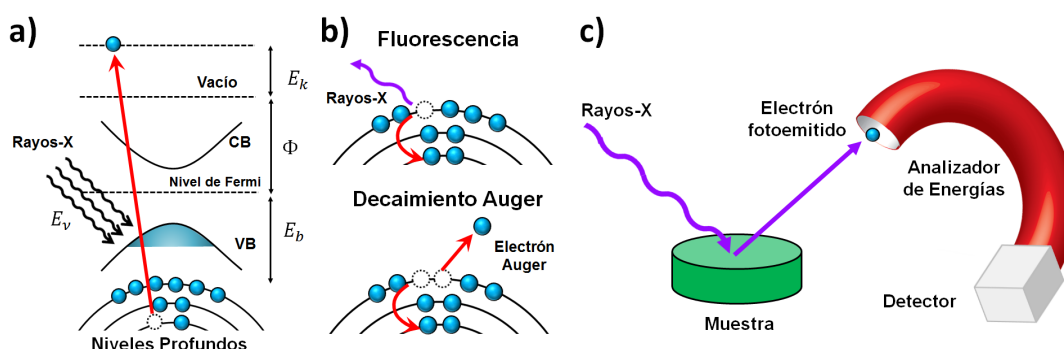
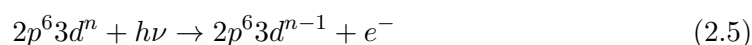


Figura 2.11: a) Proceso de creación de un hueco profundo y fotoemisión de un electrón; b) Procesos de relajación tras la creación de un hueco profundo; c) Esquema del sistema de medida de XPS.

Cuando una muestra es irradiada con fotones de energía suficientemente alta, se pueden excitar electrones bien desde estados de valencia o bien desde estados electrónicos internos o atómicos al vacío, como se observa en el esquema de la Figura 2.11 a). Para un metal de transición, con configuración electrónica del tipo $2p^6 3d^n$, el proceso de fotoemisión de electrones sería el siguiente:



De esta forma, la espectroscopía XPS se puede considerar una herramienta para estudiar los estados ocupados de la densidad de estados (DOS). Cuando un espectro de

XPS es interpretado como los estados ocupados de la DOS, se asume que la emisión de un electrón no induce cambios en las energías del resto de electrones, conocido como el teorema de Koopman [113]. Midiendo la energía cinética de un fotoelectrón se puede calcular la energía de enlace por medio de la ecuación:

$$E_k = E_\nu - E_b - \Phi \quad (2.6)$$

Donde E_k es la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, E_ν es la energía de los fotones de la fuente, E_b es la energía de enlace del electrón emitido y Φ es la función de trabajo del espectrómetro de medida. En la Figura 2.11 a) está representado el esquema del proceso de fotoemisión de electrones. En nuestro caso, utilizamos como referencia de energías el nivel de Fermi (E_F) en lugar del nivel de vacío, de forma que la ecuación anterior se puede simplificar:

$$E_k = E_\nu - E_b \quad (2.7)$$

Un fotoelectrón emitido que deja un hueco en la banda de valencia es parcialmente apantallado por los electrones restantes. Cuando los electrones de valencia se encuentran parcialmente transferidos a un átomo más electronegativo como en el caso del oxígeno en los óxidos metálicos, la fuerza atractiva del núcleo hacia los fotoelectrones es mayor, de forma que la energía cinética E_k con la que son despedidos los electrones es menor, o lo que es lo mismo, la energía de enlace E_b se incrementa. Este efecto es conocido como “chemical shift” o desplazamiento químico permitiéndonos determinar el estado de oxidación de los átomos dentro de un sólido. En la base de datos del NIST [114] se recoge información referente a los desplazamientos químicos de una gran variedad de compuestos químicos.

Otros efectos que se pueden observar es el desdoblamiento de líneas debido al acoplamiento espín-órbita en orbitales p , d o f . En el TiO_2 , los electrones fotoemitidos por el titanio proceden principalmente del orbital $2p$ ($L = 1$) que se encuentra inicialmente lleno, cuyo momento angular total es cero. Al dejar un hueco el espín resultante es distinto de cero produciendo un desdoblamiento en las líneas debido a las componentes $J = L \pm S$ correspondientes a un alineamiento paralelo o antiparalelo del momento angular y el espín. Esto da lugar al doblete $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ cuando J toma los valores $3/2$ y $1/2$ respectivamente. Las relaciones de intensidad en el espectro de XPS van

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

a depender de su peso estadístico. De acuerdo a su multiplicidad $2J + 1$, la relación observada experimentalmente para orbitales p es aproximadamente de 2:1.

La fotoemisión de electrones viene seguida de dos procesos competitivos de relajación, representados en la Figura 2.11 b). Por un lado, el hueco producido puede ser ocupado por un electrón procedente de un subnivel superior dando como resultado la emisión de un fotón (Fluorescencia). Otro posible proceso de decaimiento, conocido como decaimiento Auger, se produce cuando la diferencia de energía entre el hueco profundo y el electrón de un nivel superior que lo llena es transferido a otro electrón, denominado electrón Auger, que por conservación de momento es emitido al exterior el átomo.

Los experimentos de XPS han sido llevados a cabo en las líneas ESCA Microscopy y BACH en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra en Trieste (Italia). El esquema general de detección de fotoelectrones está representado en la Figura 2.11 c). En general la energía de los fotones se puede controlar en un rango de energías relativamente amplio. En el laboratorio ESCA Microscopy se ha trabajado con una energía de fotón de en torno a 640 eV. El sistema es capaz de obtener imágenes de XPS y espectros de forma local con resolución espacial de aproximadamente 200 nm. En el laboratorio BACH es posible modificar la energía del fotón empleando un monocromador que puede trabajar en energías desde UV hasta 600 eV, especialmente útil para utilizar la energía óptima para obtener información relativa a la banda de valencia.

2.2.10. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una forma de medir la sección eficaz de absorción de Rayos-X en función de la energía de excitación. Cuando un haz de fotones de intensidad I_0 incide sobre una muestra de grosor d , su intensidad decae exponencialmente de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

$$I(d) = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda_{ph}}} \quad (2.8)$$

donde λ_{ph} indica la profundidad de penetración de los fotones, que es la distancia que recorren cuando la intensidad decae en un factor $1/e$. Su inversa es el coeficiente de absorción del material y depende linealmente de la sección eficaz de absorción.

A su vez, la intensidad de absorción I_{XAS} es proporcional a la probabilidad de transición de un electrón desde un estado inicial Ψ_i a un estado final Ψ_f bajo un operador dipolo según la regla de oro de Fermi:

$$I_{\text{XAS}} \propto |\langle \Psi_f | e \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.9)$$

En la Figura 2.12 a) está representado el diagrama de bandas para la absorción de Rayos-X. En el proceso, un fotón con energía suficiente es capaz de excitar un electrón desde un nivel profundo hasta un estado desocupado de la BC. Los estados desocupados por debajo del nivel de vacío darán como resultado valores finitos de la I_{XAS} cada vez que se cumpla que $E_f - E_i = h\nu$. De esta forma, por medio de la espectroscopía de absorción de Rayos-X podemos observar estados vacíos de la estructura fina de los materiales. Sin embargo, existen procesos que no vienen reflejados en la regla de oro de Fermi que hacen que la estructura fina sea más compleja como puede ser el decaimiento radiativo, acoplamiento espín-órbita, efectos producidos por el campo cristalino o transferencia de carga que tienen gran influencia en la forma de los espectros XAS de compuestos que contienen metales de transición [113].

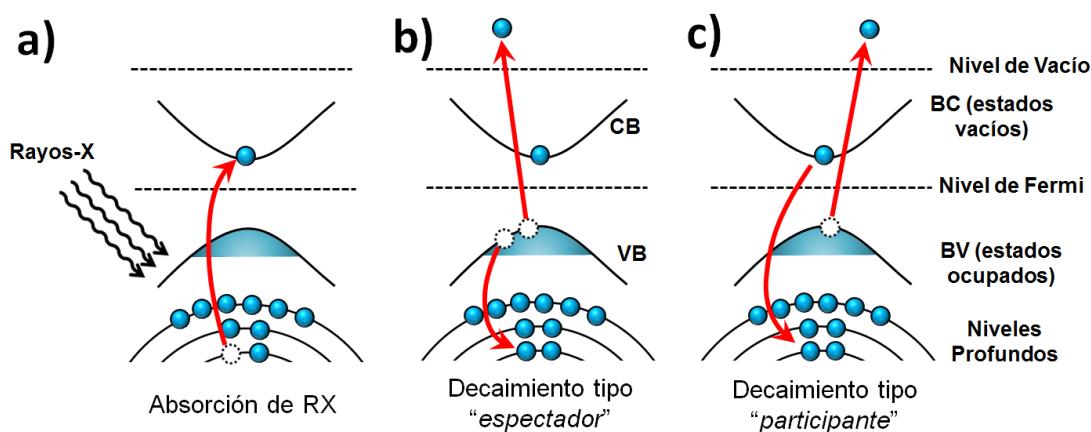


Figura 2.12: a) Proceso de absorción de Rayos-X; b) Decaimiento tipo "espectador"; c) Decaimiento tipo "participante".

Los procesos de absorción vienen seguidos de distintos mecanismos de desexcitación. Existen dos mecanismos de desexcitación que pueden dar lugar a emisión de electrones fuera del átomo que se denominan "participante" y "espectador" [115], dependiendo de si durante el proceso participa el electrón que ha sido excitado o no. Siguiendo el

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

ejemplo de un metal de transición con n electrones en el orbital d , el estado final de un proceso de tipo “*espectador*” sería el siguiente:

$$2p^6 3d^n + h\nu \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow 2p^6 3d^{(n-2)+1} + e^- \quad (2.10)$$

En la desexcitación participan dos electrones desde un nivel ocupado superior dejando a su vez dos huecos. Un electrón pasa a ocupar el hueco fotogenerado en el orbital p transfiriendo su energía a otro electrón que es emitido al exterior. Durante todo el proceso el electrón excitado sigue ocupando el mismo nivel, de forma semejante al esquema representado en la Figura 2.12 b). Este mecanismo de relajación es equivalente a un proceso Auger (también se denomina proceso Auger resonante), por lo que las energías cinéticas de estos electrones son constantes y sólo dependen de los estados final e inicial independientemente de la energía del fotón que los ha generado.

El otro mecanismo, denominado “*participante*”, donde el electrón excitado participa en el proceso, se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$2p^6 3d^n + h\nu \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow 2p^6 3d^{(n-1)} + e^- \quad (2.11)$$

En ambos mecanismos de relajación el estado electrónico final es el mismo, y en términos de energía son equivalentes a un proceso de fotoemisión si lo comparamos con la Ecuación 2.5 de la Sección 2.2.9. Sin embargo, la escala de tiempo en el cual se producen ambos tipos de decaimiento es diferente. Por un lado, un decaimiento de tipo “*participante*” se produce en un intervalo de tiempo semejante a un proceso de fotoemisión tras la creación de un hueco profundo, del orden de 0,5 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) [115, 116], mientras que el tiempo de vida de un proceso de tipo Auger (o “*espectador*”) es generalmente superior a un proceso de fotoemisión [117]. De esta forma, cuando la energía del haz coincide con el máximo de absorción de un cierto átomo, los mecanismos de fotoemisión y decaimiento tipo “*participante*” entran en resonancia permitiendo identificar el origen de los electrones fotoemitidos. Esta técnica, conocida como XPS Resonante es muy útil para para identificar especies químicas que se encuentran en pequeñas concentraciones y observar sus contribuciones en la banda de valencia.

En la Figura 2.13 están representados los esquemas experimentales para la obtención de espectros XAS empleados durante la tesis. El esquema de la Figura 2.13 a)

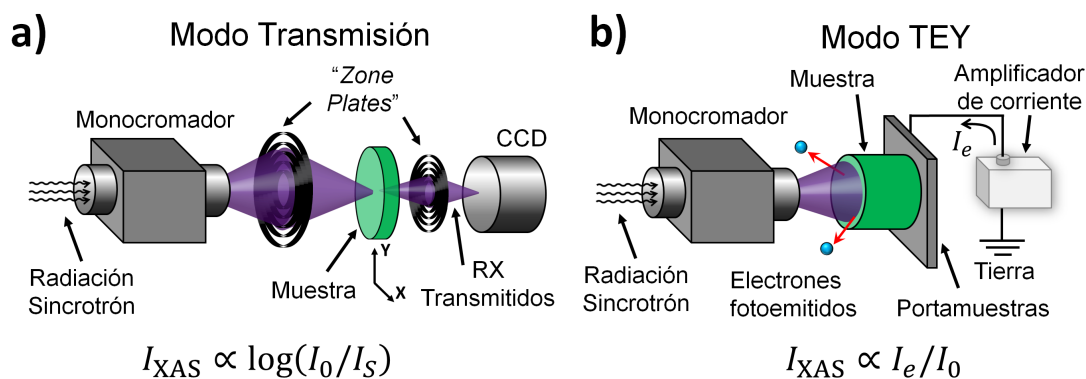


Figura 2.13: Sistemas experimentales para la obtención de espectros XAS: a) Detección de Rayos-X transmitidos; b) Medidas de corriente o modo TEY (*Total Electron Yield*).

representa un sistema de detección por transmisión, donde una fuente de radiación monocromática de intensidad I_0 es concentrada sobre la muestra por medio de una “placa zonal” Fresnel (“*Zone Plate*”). Cuando el grosor de la muestra es suficientemente pequeño la intensidad decae exponencialmente según la ley de Lambert-Beer (Ecuación 2.8) de forma que el coeficiente de absorción ($\propto I_{XAS}$) se puede relacionar mediante $I_{XAS} \propto \log(I_0/I_S)$, siendo I_S la intensidad de RX transmitida. La principal ventaja de este modo de medida se debe a que no necesita correcciones ante posibles fluctuaciones de intensidad además de que es el único método que proporciona información directa de la sección eficaz absoluta [113]. Por el contrario, las muestras medidas deben ser suficientemente delgadas ($< 1 \mu\text{m}$), por lo que en general requieren una preparación especial. En muestras compuestas por nanopartículas el procedimiento es semejante al descrito para la preparación de muestras para un microscopio TEM en la Sección 2.2.5. Las medidas de XAS en modo transmisión han sido realizadas en el laboratorio TwinMic en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra en Trieste (Italia) en condiciones de HV (10^{-7} Torr) en un rango energías entre 400 y 700 eV a temperatura ambiente. El sistema es capaz de desplazar la muestra por medio de motores piezoeléctricos manteniendo la energía del fotón constante con el objetivo de obtener información química con una elevada resolución espacial de hasta 20 nm [118], denominado Microscopía de Transmisión y Barrido de Rayos-X (STXM).

El otro modo de funcionamiento se denomina TEY (*Total Electron Yield*) y se basa en medir el flujo de corriente (I_e) generado en función de la energía del fotón incidente,

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

como se muestra en el esquema de la Figura 2.13 b). Como se ha dicho anteriormente, existen algunos tipos de relajación que dan lugar a la emisión de electrones tras la absorción de un fotón. En general el flujo de corriente observado será el que provenga de los electrones fotoemitidos más superficiales, en un rango de entre 3 y 10 nm, dependiendo del material estudiado. De esta forma, la relación que existe entre la corriente generada y el coeficiente de absorción sigue una relación aproximadamente lineal $I_{\text{XAS}} \propto I_e/I_0$. La principal ventaja de este método es la sencillez para preparar las muestras dado que no está limitado por sus dimensiones. Sin embargo, al igual que en XPS se requieren unas condiciones de UHV del orden de $(10^{-10} - 10^{-11} \text{ Torr})$. Las medidas de XAS en modo TEY y XPS Resonante han sido realizadas en el laboratorio BACH en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra en Trieste (Italia) a temperatura ambiente en un rango de energías entre 400 y 600 eV.

2.3. Métodos Computacionales

A continuación se van a introducir los métodos computacionales empleados para las simulaciones DFT realizadas en el Capítulo 6. Para los calculos se ha utilizado el “supercomputador” o clúster Stallo de la UiT (*The Arctic University of Norway*) empleando el código VASP (*Vienna ab initio Simulation Package*) v5.2 [119], bajo la supervisión del Dr. Smagul Karazhanov en el Departamento de Energía Solar del IFE (*Institute for Energy Technology*), Kjeller (Noruega).

2.3.1. Teoría del Funcional de Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de Densidad o DFT (*Density Functional Theory*) es un método *ab initio* donde se aplican modelos de mecánica cuántica para simular sistemas físicos, químicos y materia condensada, en general. Las bases de la DFT fueron desarrolladas en el año 1964 por Hohenberg y Kohn [120]. En el año 1965 Kohn y Shan [121] emplearon este formalismo para obtener efectos de intercambio y correlación. El objetivo del formalismo de Hohenberg y Kohn es resolver el problema de un gas de electrones moviéndose dentro de un sistema inhomogéneo. Para ello es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.12)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema de N electrones, $\Psi(\mathbf{r}_i)$ es la función de onda asociada, y E son los autovalores que resuelven el sistema de ecuaciones. El principal problema se debe a que el sistema, de $3N$ grados de libertad, es posible resolverlo de forma exacta sólo para un número pequeño de partículas, dada la complejidad que conlleva determinar la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_i)$ para un sistema con un número elevado de electrones. Aún conociendo la función de onda del sistema, los métodos tradicionales para resolver la ecuación de Schrödinger, como separar la función de onda mediante los determinantes de Slater y aplicar las aproximaciones de Hartree-Fock, son métodos ineficientes e intratables tanto numéricamente como analíticamente para sistemas de muchas partículas. Hohenberg y Kohn establecen que las propiedades del estado fundamental de un sistema de N electrones en presencia de un potencial externo se puede calcular empleando funcionales que dependen únicamente de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, reduciendo el problema de $3N$ variables a un problema de un único electrón. De la misma forma, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía del sistema E , para un potencial dado $V(\mathbf{r})$, es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica:

$$E = \langle \Psi(\mathbf{r}_i) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}_i) \rangle \Rightarrow E[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

donde $F[n(\mathbf{r})]$ es un funcional universal que contiene la energía cinética total y la energía potencial total de interacción electrón-electrón válido para cualquier número de partículas y para cualquier tipo de potencial externo $V(\mathbf{r})$ [120]. Separando la contribución Coulombiana, el funcional $F[n(\mathbf{r})]$ se puede escribir como:

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (2.14)$$

donde $G[n(\mathbf{r})]$ es una función universal que depende únicamente de la densidad similar a $F[n(\mathbf{r})]$. El modelo de Kohn y Sham se desarrolló con el objetivo de aproximar el funcional $G[n(\mathbf{r})]$, que contiene la información de los efectos de intercambio y correlación según la aproximación:

$$G[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

siendo $T_s[n(\mathbf{r})]$ la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan entre sí, y $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación de un sistema que interactúa

2. Técnicas experimentales y métodos computacionales

bajo una densidad $n(\mathbf{r})$. El funcional de la energía de intercambio sigue siendo universal y su expresión es, en principio, desconocida. Por esta razón se emplean diferentes estrategias de para aproximar esta función como puede ser la aproximación de densidad local (LDA), aproximación de gradiente generalizado (GGA), y métodos híbridos (B3LYP, HSE06) donde se emplea una porción del potencial exacto de intercambio y correlación ($E_{xc}[n(\mathbf{r})]$) [122]. Los potenciales atómicos se generan mediante pseudopotenciales que incluyen una serie de aproximaciones. Uno de los más comunes que se aplican en sólidos son los pseudopotenciales PAW-PBE (*Projector Augmented Wavefunction* [123, 124]) desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof [122], que son los que utilizaremos en esta tesis.

2.3.2. Carga efectiva de Bader

El análisis de la carga se ha realizado empleando el método desarrollado por R. Bader [125] para dividir sistemas moleculares en átomos. El método consiste en separar el espacio en regiones de “flujo nulo” (o volumen de Bader) donde la densidad de carga, calculada mediante DFT, adquiere un valor mínimo. El análisis de la carga de Bader permite estudiar el volumen que ocupan los átomos y estimar la carga efectiva que se almacena en cada volumen de Bader, aportando información sobre la carga transferida o compartida por los átomos para formar enlaces. En este trabajo se ha empleado el algoritmo desarrollado por Henkelman *et al.* [125]. Para más información se puede acudir a las referencias [125] y [126].

3

Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

La síntesis y el estudio de las propiedades fisico-químicas de las nanopartículas de TiO_2 ha dado lugar a un gran número de aplicaciones en diferentes campos tecnológicos como células solares [127], almacenamiento de hidrógeno [23, 24], baterías [76], sensores de gases [26, 128], aplicaciones biomédicas [6, 7] y optoelectrónica [42, 129], destacando en particular las aplicaciones que están basadas en sus propiedades fotocatalíticas [3, 4, 30]. Estas propiedades se pueden modificar y optimizar por medio de la incorporación de diferentes elementos químicos en la red cristalina del rutilo. En concreto, un gran número de estudios [86, 130, 131, 132, 133] están centrados en las modificaciones producidas por los metales de transición, como pueden ser el Vanadio, el Cromo y el Manganeso, en las propiedades del TiO_2 . Es bien conocido que los niveles de impureza dentro del intervalo de energías prohibidas creados por estos dopantes dan lugar a un incremento de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio en el rango de longitudes de onda del visible [134], incrementando así la eficiencia cuando el material se encuentra expuesto a la radiación solar.

Sin embargo, también existe un gran interés por las modificaciones en la estructura electrónica del TiO_2 inducidas por los metales de transición, responsables entre otras propiedades del ferromagnetismo a temperatura ambiente en muestras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ descubierto por Toyosaki *et al.* [91], con gran potencial en aplicaciones tecnológicas como dispositivos magnéticos o espintrónicos, preservando a su vez las propiedades ópticas y semiconductoras de TiO_2 [77, 87, 89].

La multivalencia que presentan los metales de transición juega un papel importante en ciertos procesos fisico-químicos, por lo que es necesario tener en cuenta que los posibles estados de oxidación de los iones incorporados pueden asignar un tipo de funcionalidad u otro al material sintetizado. Por ello, el método de fabricación y dopado de

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

nanopartículas de TiO₂ es generalmente un factor clave que determina las propiedades finales del material, pudiendo influir en aspectos como el sitio que ocupan los dopantes en la red cristalina, su estado de oxidación, las distorsiones generadas y otros defectos estructurales asociados al exceso o defecto de carga creado al introducir dopantes.

Para explotar las propiedades que nos puedan proporcionar las nanopartículas de TiO₂ en las diferentes aplicaciones, es necesario poder controlar varios parámetros como la cantidad de dopante, el tamaño de partícula y la fase cristalina. El objetivo de este capítulo es estudiar una serie de nanopartículas de TiO₂ puro y Ti_{1-x}M_xO₂ (M = V, Cr, Mn) en fase rutilo con altas concentraciones de dopado ($x = 0,05$ y $0,10$) crecidas por un método de síntesis por vía húmeda. Los efectos del dopado en la morfología y estructura cristalina han sido analizadas mediante técnicas de XRD, SEM, TEM y espectroscopía Raman, las propiedades luminiscentes han sido estudiadas mediante CL en un SEM y la composición química mediante EDS en un SEM. La estructura electrónica se ha analizado mediante XPS y XAS en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra, en Trieste (Italia).

3.1. Caracterización química, morfológica y estructural

3.1.1. Análisis de la composición química mediante EDS

Las muestras estudiadas han sido sintetizadas por el método “*Liquid Mix*” descrito en la sección 2.1.1 del Capítulo 2, que permite alcanzar un gran control en la composición, así como en el tamaño de partícula. Mediante este método se han fabricado muestras en polvo compuestas por nanopartículas de TiO₂ sin dopar (TiO₂-np), utilizado como referencia, y dopados de hasta el 10 % en fracción catiónica (% cat.) en el caso de las muestras dopadas con Vanadio ó Cromo, y hasta el 5 % cat. para las muestras dopadas con Manganeso. Para concentraciones nominales mayores aparecen segregaciones de fases secundarias de óxidos diferentes al TiO₂. Todos los dopantes estudiados en este capítulo estabilizan la fase rutilo del TiO₂ a una temperatura de calcinación de 650 °C durante 15h. Las concentraciones catiónicas nominales utilizadas, así como la nomenclatura empleada para nombrar cada tipo de muestra, se encuentran resumidas en la Tabla 3.1.

Las medidas de la concentración de los diferentes elementos que componen las muestras estudiadas han sido realizadas por medio de análisis cuantitativo de espectros de

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

Tabla 3.1: Concentración nominal de muestras en polvo analizadas - Lista de muestras de nanopartículas sintetizadas y concentración nominal del dopante en % catiónico.

Dopante	Concentración	Muestra
—	0 %	TiO ₂
Vanadio	5 %, 10 %	V05, V10
Cromo	5 %, 10 %	Cr05, Cr10
Manganeso	5 %	Mn05

EDS adquiridos en un microscopio SEM, empleando un potencial de aceleración de electrones de 15 kV con el sistema que se describe en el Apartado 2.2.3 del Capítulo 2 en áreas de centenas de μm , con el fin de obtener el resultado de la composición promedio.

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de EDS obtenidos a partir de las muestras de nanopartículas de TiO₂ dopado con un 5 % cat. de V, Cr y Mn, junto con los resultados de una muestra de nanopartículas de TiO₂ puro de referencia. En la Figura 3.1 a) se indican las posiciones de las líneas K α del Oxígeno, Titanio, Vanadio, Cromo y Manganeso localizadas en 0,525, 4,509, 4,949, 5,412 y 5,895 keV respectivamente. Todos los espectros se han normalizado respecto de la intensidad de las líneas K α del Ti en 4,509 keV. En los espectros de EDS no se ha detectado la presencia de otros elementos, lo que confirma que no se han incorporado impurezas no intencionadas con el método de síntesis empleado.

En las Figuras 3.1 b), c) y d) se muestra una ampliación del espectro de la Figura 3.1 a) donde se encuentran las líneas K α características para el V y Cr con distintas concentraciones nominales en b) y c), respectivamente, y para Mn05 en d). En general se observa que la intensidad relativa de las líneas K α del dopante respecto de Ti-K α es mayor a medida que se incrementa su concentración nominal, llegando incluso a observarse débilmente las líneas K β del Cr y del Mn.

Sin embargo, las muestras dopadas con Vanadio presentan mayores dificultades para ser analizadas por medio de la dispersión de Rayos-X, como se observa en la Figura 3.1 b). Esto es debido a que las líneas K α del V (4,949 keV) se encuentran muy próximas a las líneas K β del Ti (4,931 keV) superponiéndose en el espectro de EDS, dando lugar a un mayor error experimental en la cuantificación obtenida por este método. Por esta razón se han representado los espectros de las muestras dopadas con V junto con el

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

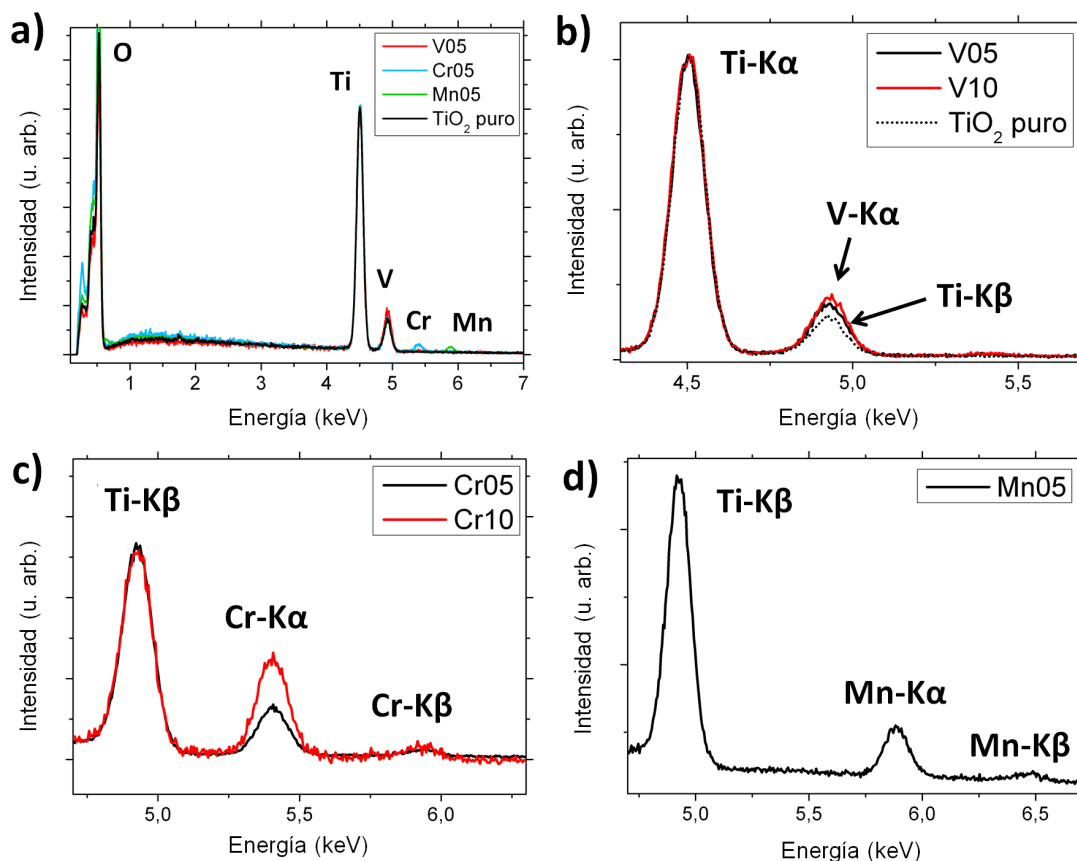


Figura 3.1: a) Espectros de EDS normalizados correspondientes a las muestras de nanopartículas de TiO_2 puro y dopado con un 5% de V, Cr y Mn; b) región comprendida entre 4,3 y 5,7 keV de muestras dopadas V05 y V10; c) región comprendida entre 4,7 y 6,3 keV de muestras dopadas Cr05 y Cr10; y c) región comprendida entre 4,7 y 6,7 keV de la muestra dopada Mn05.

de una muestra de nanopartículas de TiO_2 puro para comprobar la presencia de V en las muestras, puesto que la relación de intensidades de las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del Ti se mantiene constante, como también se observa en la Figura 3.1 c), donde se puede comprobar que la intensidad de las líneas $K\beta$ del Ti es la misma independientemente de la concentración de Cr.

Las concentraciones catiónicas obtenidas a partir de los espectros EDS se encuentran, junto con la concentración nominal esperada, en la Tabla 3.2. En general se observa que las concentraciones obtenidas experimentalmente se encuentran próximas, o dentro del margen de error, de las concentraciones nominales.

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

Tabla 3.2: Concentración experimental - Resultados de la concentración catiónica (% cat.) de dopantes obtenida a partir del análisis de espectros de EDS de muestras de $Ti_{1-x}M_xO_2$ ($M = V, Cr, y Mn$). Los valores nominales (esperados) se encuentran en la primera columna.

x (%)	V (%)	Cr (%)	Mn (%)
5	$4,1 \pm 2,4$	$5,1 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,4$
10	$6,4 \pm 3,7$	$10,8 \pm 0,5$	

Las fracciones catiónicas se han calculado a partir de la expresión:

$$(\% \text{ cat. } M) = \frac{\% \text{ átóm. } M}{(\% \text{ átóm. } M) + (\% \text{ átóm. } Ti)} \quad (3.1)$$

donde % átóm. representa la concentración atómica del elemento M ($M = V, Cr$ o Mn). El error relativo que se obtiene para % átóm. se ha mantenido para calcular el error del %. catiónico. Por esta razón, el error resultante de V es significativamente mayor que del resto de elementos. Como se ha mencionado anteriormente, las líneas características de V y Ti solapan en el espectro de EDS incrementando considerablemente el error experimental. También se ha realizado la cuantificación de Ti y O en cada muestra que, dentro del margen de error, también coinciden con los valores esperados.

3.1.2. Caracterización morfológica y estructural

3.1.2.1. Resultados de la caracterización mediante XRD, SEM y TEM

Por medio de XRD se ha analizado la estructura cristalina de las muestras en forma de polvo. Todos los patrones obtenidos se pueden indexar con la estructura cristalina de la fase rutilo del TiO_2 ($P4_2/mnm$), como se observa en la Figura 3.2 a), donde se encuentran representados los patrones de XRD de muestras de nanopartículas de TiO_2 puro y dopado V10, Cr10 y Mn05 en los que no se observan máximos de difracción asociados a los precursores, ni óxidos u otros compuestos binarios o ternarios que se puedan asociar con los dopantes. En la Figura 3.2 a) también se encuentran marcadas las posiciones e intensidades relativas de los máximos de difracción de referencia de la fase rutilo (JCPDS No. 01-073-1765) con puntos azules. En la Figura 3.2 b) está representada una ampliación de la región comprendida entre 25 y 30° donde se observa el máximo de difracción más intenso correspondiente a los planos (110), en torno a $27,5^\circ$, pudiendo apreciarse diferencias en su anchura en función del tipo de muestra, siendo las muestras dopadas Cr10 las que tienen la mayor anchura. Los desplazamientos en

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

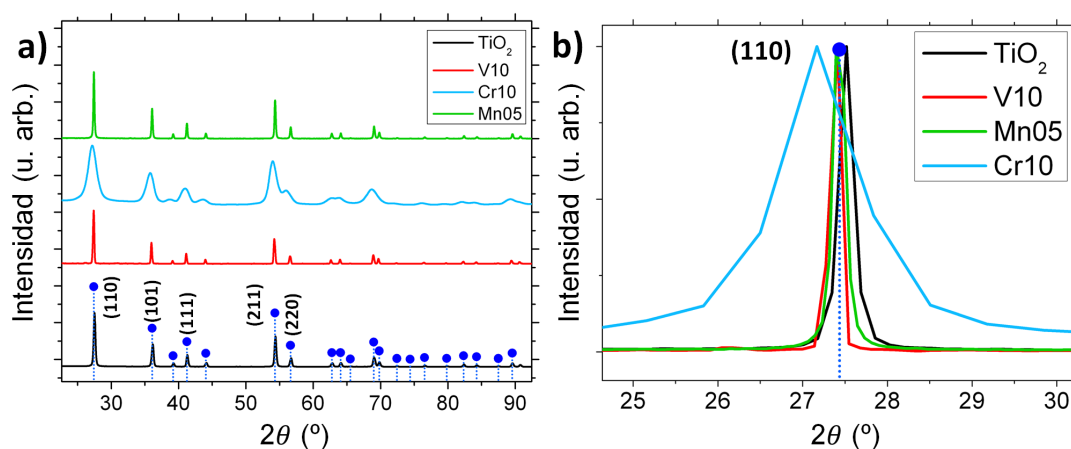


Figura 3.2: a) Difractogramas XRD de muestras de nanopartículas de TiO₂ puro (TiO₂-np), V10, Cr10 y Mn05; b) detalle de la región donde se observa el máximo de difracción de los planos (110) de la fase rutilo del TiO₂.

la posición 2θ generalmente se encuentran dentro del margen de error experimental por lo que no se pueden relacionar directamente con variaciones o tensiones en la red debidas al dopado, aunque tienden a desplazarse ligeramente hacia valores menores de 2θ , en mayor medida en la muestra dopada con Cr. A partir de la anchura a media altura (FWHM) y la posición 2θ de cada máximo de difracción es posible obtener una aproximación de las dimensiones promediadas de los cristales que componen las nanopartículas aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.4), dando como resultado dimensiones de en torno a 20 nanómetros para las muestras de TiO₂ puro, unos 7 nm para las muestras dopadas con Cr, en torno a 40 nm para las dopadas con Mn, mientras que las muestras dopadas con V se obtienen dimensiones superiores a 50 nm.

En la Figura 3.3 a) están representadas las imágenes de SE de las muestras de TiO₂ puro y en las Figuras 3.3 b), c) y d) se muestra un ejemplo de las muestras formadas por nanopartículas dopadas V05, Cr05 y Mn05, respectivamente. Los efectos del dopante en la morfología se pueden observar comparando las imágenes de microscopía de las muestras dopadas con V (Figura 3.3 b)) respecto a las muestras dopadas con Cr (Figura 3.3 c)) o Mn (Figura 3.3 d)). Las muestras dopadas con Vanadio presentan un tamaño de grano que pueden llegar a superar los 500 nm, observándose incluso algunos granos ligeramente facetados, como se observa en la Figura 3.3 b) correspondiente a una muestra de V05. Esta diferencia de dimensiones entre los resultados obtenidos por la

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

ecuación de Scherrer y las dimensiones observadas en el microscopio SEM puede indicar que los granos están formados por múltiples nanodominios cristalinos. Por otro lado, las muestras con tamaños de partículas más reducidos tienden a formar conglomerados en forma de placas que pueden llegar a extenderse a lo largo de varias micras, como se puede observar en las Figuras 3.3 c) y d), donde están representadas las imágenes de SE de muestras de nanopartículas dopadas Cr05 y Mn05, respectivamente.

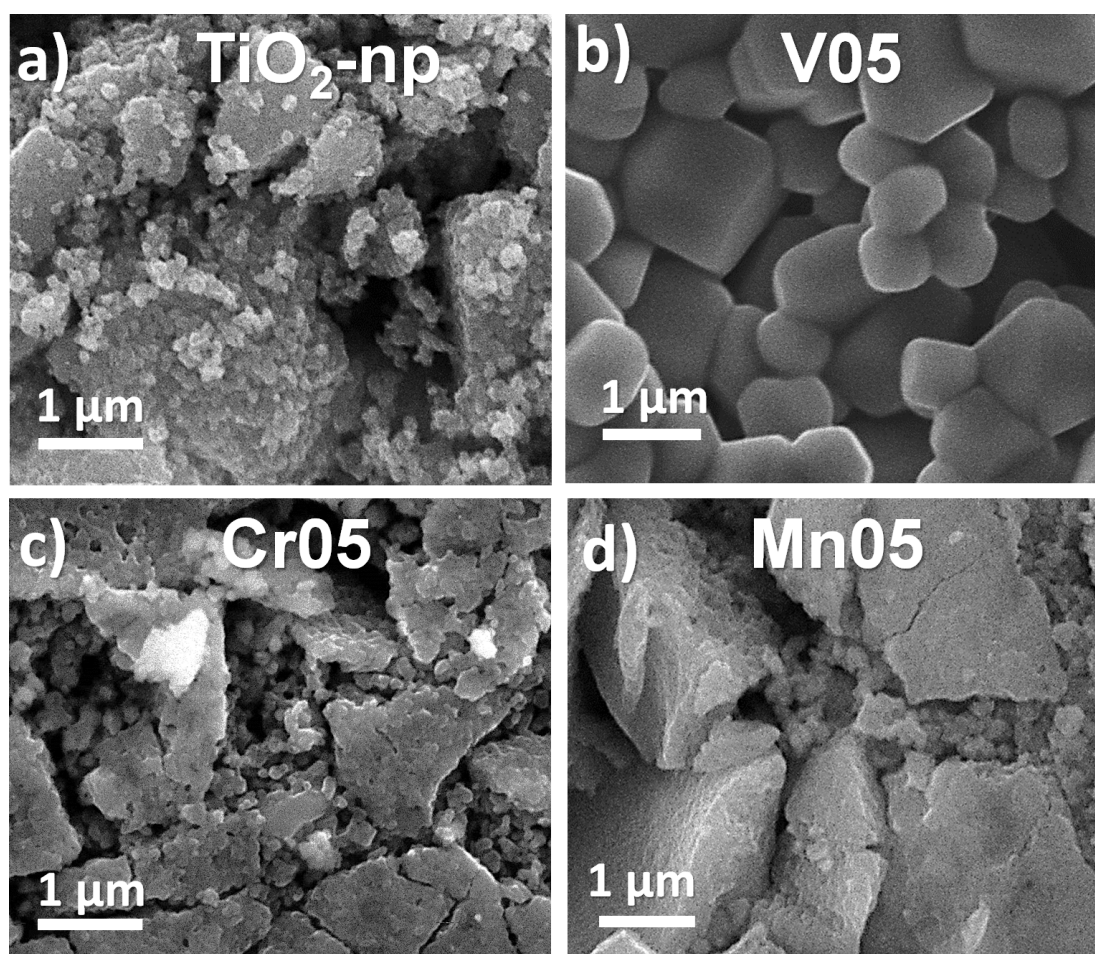


Figura 3.3: Imágenes SEM de muestras de a) TiO₂-np, b) V05, c) Cr05, y d) Mn05.

Estos resultados también se han comprobado por medio de la técnica de microscopía de transmisión, que ha sido llevada a cabo por Andrea Peche-Herrero bajo la supervisión de Julio Ramírez-Castellanos y José María González-Calbet en el departamento de Química Inorgánica I, de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM. Por ello, en esta sección, se presentan los resultados más relevantes a modo de resumen de

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

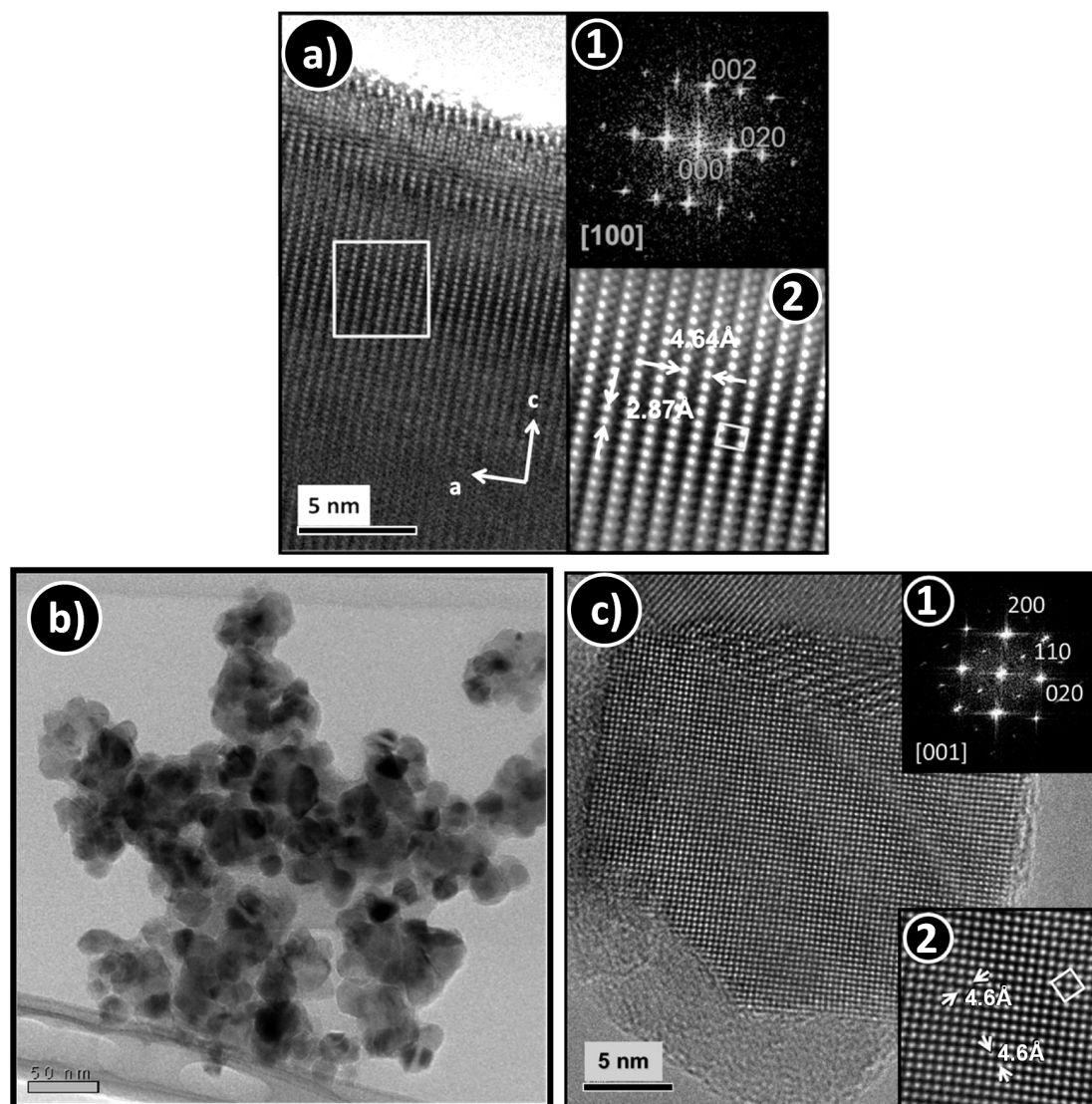


Figura 3.4: a) imagen HRTEM de una partícula de V10. El cuadro (1) de a) muestra el patrón FFT en el eje de zona [100] del rutilo y el cuadro (2) es la imagen I-FFT donde se pueden observar los parámetros de red b y c de la celda unidad del rutilo; b) Imagen TEM de bajos aumentos correspondiente a nanopartículas de la muestra Cr10; c) imagen HRTEM de una nanopartícula de Cr10. El cuadro (1) de c) muestra el patrón FFT en el eje de zona [001] del rutilo y el cuadro (2) es la imagen I-FFT donde se pueden observar los parámetros de red a y b de la celda unidad del rutilo.

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

dicha caracterización, también publicadas en [12]. El principal objeto de esta caracterización básica de TEM, que aquí se presenta, es obtener un tamaño promedio de las nanopartículas, así como servir de apoyo como técnica complementaria al análisis de los resultados que hemos obtenido por medio de otras técnicas que sí se han empleado durante este trabajo de tesis para caracterizar el TiO_2 con mayor profundidad. En la Figura 3.4 se muestran las imágenes TEM de algunos de los ejemplos más representativos de las muestras de TiO_2 dopadas. En la Figura 3.4 a) se muestra la imagen TEM de alta resolución (HRTEM) de una partícula de V10. La Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la región marcada con un cuadrado blanco está representada en el cuadro (1) de la Figura 3.4 a) indicando que la partícula se encuentra orientada a lo largo del eje de zona $[100]$ del TiO_2 (rutilo). A partir del posterior análisis de la Transformada Rápida de Fourier Inversa (I-FFT), representada en el cuadro (2) de la Figura 3.4 a), se han obtenido los parámetros de red b y c del TiO_2 (rutilo) de $b = 4,64 \text{ \AA}$ y $c = 2,87 \text{ \AA}$. La sección de una celda unidad en este eje zona se ha marcado en el cuadro (2) de la Figura 3.4 a).

En la Figura 3.4 b) se muestra una imagen TEM de bajos aumentos de una muestra de Cr10 donde se aprecia que los tamaños de las nanopartículas son de, aproximadamente, unos $10-40 \text{ nm}$ de diámetro, mayor a la calculada a partir de los difractogramas XRD, donde se obtuvo un diámetro de $\sim 7 \text{ nm}$. En la Figura 3.4 c) se muestra una imagen HRTEM correspondiente a una nanopartícula aislada de Cr10. El alto grado de cristalinidad y uniformidad observado en las nanopartículas indica que los cationes incorporados se encuentran distribuidos de forma homogénea en la red cristalina de rutilo del TiO_2 . En el cuadro (1) de la Figura 3.4 c) está representado el patrón FFT resultante, realizada sobre el área central de la Figura 3.4 c), donde se ha determinado que esta nanopartícula se encuentra orientada a lo largo del eje $[001]$ correspondiente a la estructura cristalina del TiO_2 (rutilo). A partir de la imagen I-FFT se han podido determinar los parámetros de red a y b del rutilo, en este plano basal, de aproximadamente $a = b = 4,6 \text{ \AA}$, como se observa en el cuadro (2) de la Figura 3.4 c), donde también se encuentra señalada la sección cuadrada de una celda unidad.

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

3.1.3. Caracterización Raman de muestras de TiO_2 , rutilo

Por medio de la espectroscopía Raman hemos analizado la estructura cristalina de las muestras dopadas de TiO_2 comparando los resultados con la muestra de TiO_2 -np sin dopar, que utilizaremos a modo de referencia. A diferencia de los resultados obtenidos por medio de XRD, donde se observa la interacción de Rayos-X con los planos de la red, en la espectroscopía Raman observamos la interacción de fotones con los fonones o vibraciones de la red, que son característicos de cada estructura cristalina. Esta interacción puede variar dependiendo de la longitud de onda del láser empleado debido a los diferentes rangos de penetración de cada longitud de onda [135]. Además, si la energía asociada a los fotones se encuentra próxima o por encima de un estado electrónico puede dar lugar al fenómeno de resonancia Raman modificando drásticamente la respuesta Raman del material. Por estas razones se han empleado dos longitudes de onda de excitación, una en el rango VIS ($\lambda = 633 \text{ nm}$) y otra en el rango UV ($\lambda = 325 \text{ nm}$). La energía asociada a la radiación UV es de 3,8 eV, por lo que es superior a la energía del intervalo de energías prohibidas del TiO_2 rutilo (3,05 eV). Por ello, los principales cambios que se observan en la señal Raman se deben al alto grado de absorción de radiación UV que presenta el TiO_2 , con un rango de penetración de entre 200–300 nm. Además, esta longitud de onda da lugar a transiciones electrónicas desde la BV a la BC provocando fenómenos de resonancia Raman en las muestras de TiO_2 [127]. Por otro lado, la radiación VIS de 633 nm tiene asociada una energía de 1,97 eV, menor al intervalo de energías prohibidas del TiO_2 , por lo que en principio no debería ser absorbida, aunque se debe tener en cuenta la presencia de niveles de defectos profundos que puedan modificar el proceso de absorción. El rango de penetración de esta longitud de onda VIS en TiO_2 (rutilo) es mucho mayor que la UV, siendo de entre 1–10 μm [135], proporcionando información masiva de las muestras sin producir efectos de resonancia Raman [127].

El espectro de vibraciones correspondiente a la fase rutilo está compuesto por 15 modos ópticos, cuatro de ellos son modos activos Raman de primer orden con representación irreducible $B_{1g} + E_g + A_{1g} + B_{2g}$, cuatro modos fundamentales activos IR ($A_{2u} + 3E_u$) y tres modos inactivos o silenciosos ($2B_{1u} + A_{2g}$) [107, 136]. Las vibraciones características de los modos activos Raman de primer orden asociadas a una celda unidad del rutilo están representadas en la Figura 3.5. Los modos activos Raman del

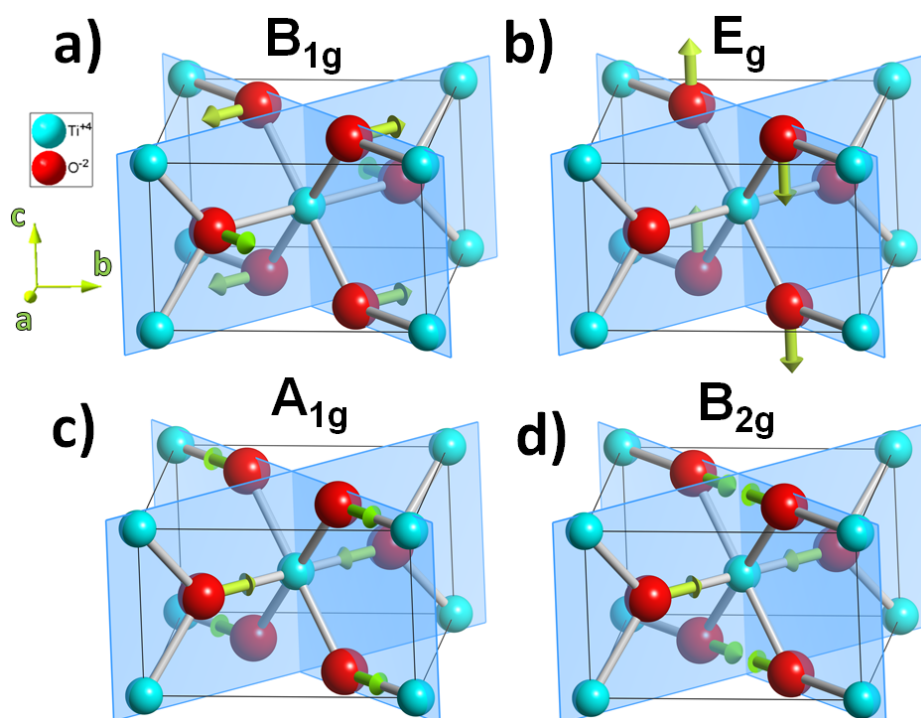


Figura 3.5: Representación de los modos activos Raman en una celda unidad de la fase rutilo del TiO_2 de simetría a) B_{1g} , b) E_g , c) A_{1g} , y d) B_{2g} . Las bolas azules representan átomos de Ti y las bolas rojas átomos de O. Las flechas indican la dirección de las oscilaciones.

TiO_2 (rutilo), a diferencia de los modos activos IR o inactivos con subíndices “u”, se caracterizan por ser vibraciones asociadas a los átomos de O mientras que los átomos de Ti se mantienen en posiciones fijas, como se ha indicado mediante flechas verdes en los esquemas de la Figura 3.5, donde se puede observar que las oscilaciones de los átomos de O en los extremos de los enlaces O–Ti–O de 180° siguen siempre direcciones opuestas. En el modo B_{1g} (Figura 3.5 a)) las oscilaciones son perpendiculares tanto a los enlaces Ti–O como al eje c a lo largo de los planos (110) y $(\bar{1}\bar{1}0)$ (marcados en azul). El modo E_g se caracteriza por ser el único modo activo Raman cuyas oscilaciones son a lo largo del eje c como se indica con flechas verdes en la Figura 3.5 b). Los modos A_{1g} y B_{2g} representados en las Figuras 3.5 c) y d), respectivamente, siguen oscilaciones similares a lo largo de los planos (110) y $(\bar{1}\bar{1}0)$, comprimiendo y expandiendo los enlaces Ti–O. Sin embargo, el modo A_{1g} sigue una compresión y expansión de enlaces antisimétrica respecto de una unidad octaédrica TiO_6 , o el átomo de Ti central de la celda unidad, mientras que el modo B_{2g} sigue oscilaciones simétricas.

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

3.1.3.1. Espectro Raman UV y VIS de muestras sin dopar

Antes de estudiar los efectos del dopado en las nanopartículas de TiO₂ se ha realizado el análisis Raman de las muestras de polvo de nanopartículas de TiO₂ sin dopar ($\sim 10-20$ nm) y granos sinterizados a 1300 °C ($\sim 2-10$ μ m) con el fin de identificar los efectos de tamaño sobre los espectros Raman. Los espectros Raman se han adquirido empleando un filtro neutro que reduce la intensidad de excitación láser en un factor 0,1 (10 % de la intensidad total) con el objetivo de reducir posibles efectos térmicos que puedan afectar a los resultados. Los espectros mostrados son el promedio de múltiples espectros medidos localmente aplicando una malla cuadrada de 10×10 puntos en un área de aproximadamente 60×60 μ m² elegida de forma aleatoria. De esta forma se consiguen minimizar los posibles efectos de anisotropía de los modos vibracionales ya que cuando las dimensiones de los granos son del orden del rango de penetración (> 1 μ m), los efectos de anisotropía entre los diferentes granos pueden llegar a ser muy importantes, modificando la intensidad relativa de los modos vibracionales en función de la orientación cristalina de los granos respecto de la polarización del láser. En la imagen óptica de la Figura 3.6 a) se muestra un ejemplo del área barrida en la muestra sinterizada a 1300 °C, donde también se puede comprobar que las dimensiones de los granos pueden llegar a medir varias micras debido al tratamiento térmico realizado.

En la Figura 3.6 b) y c) están representados los espectros Raman obtenidos empleando longitudes de onda de 325 nm (UV) y 633 nm (VIS), respectivamente, sobre el polvo de nanopartículas (TiO₂-np) y polvo de nanopartículas sinterizado a 1300 °C durante 10 horas (TiO₂ Sint.). Se han indicado con líneas discontinuas las posiciones de los cuatro modos activos Raman identificados, un modo asociado a dispersión múltiple indicado como MP (Multi-Phonon) en torno a 200 cm⁻¹, y otro modo menos estudiado en torno a 680–700 cm⁻¹, que normalmente aparece como un hombro del modo A_{1g} de baja intensidad relativa indicado como MP'.

Los espectros obtenidos con el láser VIS son mucho más definidos que los obtenidos con el láser UV debido a la diferencia de señal generada con cada tipo de láser. La diferencia en la energía de excitación asociada a cada tipo de láser nos aporta información complementaria sobre el comportamiento de los distintos modos vibracionales, que afectan principalmente a sus intensidades relativas y en algunos casos a la energía de dispersión. Una de las variaciones características en la fase rutilo del TiO₂ se encuentra

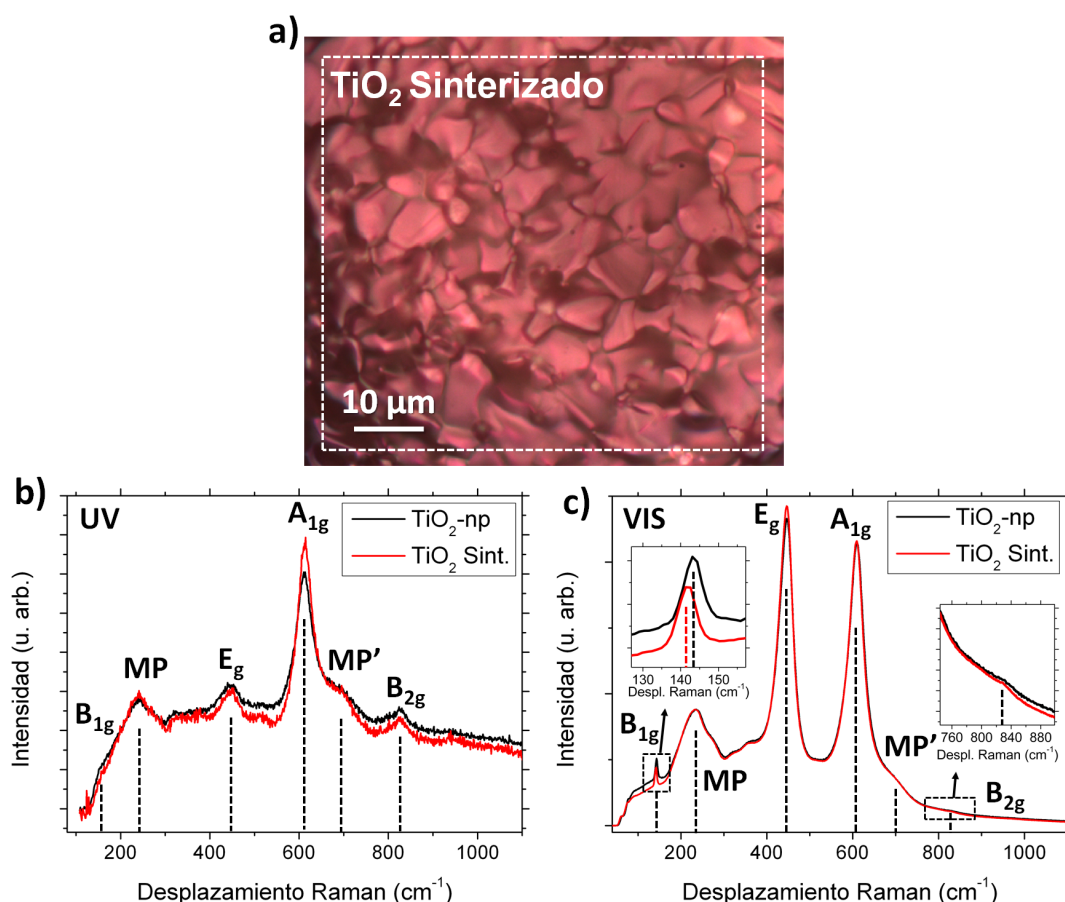


Figura 3.6: a) Imagen óptica del área barrida para obtener los espectros en la muestra sinterizada; Espectros Raman de nanopartículas de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-np}$) y nanopartículas de TiO_2 sinterizadas a $1300\ ^\circ\text{C}$ durante 10 h ($\text{TiO}_2\text{ Sint.}$), obtenidos empleando un láser de b) 325 nm (UV), y c) 633 nm (VIS).

en la intensidad asociada al modo A_{1g} , siendo el modo vibracional dominante de todo el espectro si empleamos un láser UV, mientras que su intensidad es comparable al modo E_g al utilizar el láser VIS, como se aprecia en las Figuras 3.6 b) y c). También se puede observar que empleando el láser UV el modo B_{1g} aparece como un pequeño hombro en torno a $150\ \text{cm}^{-1}$ y que, por el contrario, con el láser VIS este modo aparece como una banda bien definida pese a su baja intensidad relativa, como se puede observar en el recuadro izquierdo de la Figura 3.6 c). El modo B_{2g} sigue un comportamiento opuesto, siendo prácticamente indetectable con el láser VIS (ver recuadro derecho de la Figura 3.6 c)), mientras que con el láser UV es un modo que se observa con un máximo bien

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

localizado en torno a 826 cm^{-1} . De esta forma, el uso de un láser de 633 nm nos permite estudiar en detalle la región de bajas energías que afectan al modo B_{1g} , mientras que con el láser UV de 325 nm nos permite estudiar la región de altas energías que afectan al modo B_{2g} .

Tabla 3.3: Modos activos Raman del rutilo - Posición de modos activos Raman obtenidos a partir de polvo de TiO₂-np (rutilo) y TiO₂-np sinterizado, empleando láser de 325 nm (UV) y 633 nm (VIS).

Modo (cm^{-1})	UV		VIS	
	TiO ₂ -np	TiO ₂ Sint.	TiO ₂ -np	TiO ₂ Sint.
B_{1g}	—	—	143,3	141,8
MP	241,8	239,7	233,4	231,9
E_g	446,5	445,5	446,8	446,3
A_{1g}	611,6	611,8	609,6	609,3
MP'	690 – 700	690 – 700	700	700
B_{2g}	826	826	—	—

También existen ligeras diferencias en la posición de los máximos de las vibraciones características para una misma muestra en función de la longitud de onda empleada. En la Tabla 3.3 están indicados las posiciones de los modos vibracionales de la fase rutilo del TiO₂ obtenidos experimentalmente. Se puede apreciar que el desplazamiento Raman del modo A_{1g} varía la posición de su centro desde $609 - 610\text{ cm}^{-1}$ para el láser VIS hasta un valor centrado entre $611 - 612\text{ cm}^{-1}$ para el laser UV sin variaciones significativas entre la muestra de nanopartículas de TiO₂ (TiO₂-np) y TiO₂ sinterizado (TiO₂ Sint.). Por otro lado, para la muestra sinterizada, el modo E_g varía su posición de $445,5\text{ cm}^{-1}$ para el láser UV a $446,3\text{ cm}^{-1}$ para el láser VIS, aunque estas diferencias se encuentran próximas al límite de detección del sistema ($\sim 1\text{ cm}^{-1}$). También se observan diferencias en el valor máximo del modo MP, generalmente desplazándose entre $1,5$ y 2 cm^{-1} hacia mayores energías en las muestras TiO₂-np en comparación con TiO₂ Sint., y en torno a 8 cm^{-1} hacia mayores energías al emplear el láser UV, tanto en las muestras TiO₂ Sint. como TiO₂-np.

Comparando las posiciones de los modos vibracionales de la Tabla 3.3, se puede observar que las diferencias que existen entre la muestra TiO₂-np y la muestra TiO₂ Sint. son prácticamente despreciables. Esto puede deberse a que, a diferencia de la fase

anatasa [110], en la fase rutilo del TiO_2 los efectos de tamaño no son muy significativos en los espectros Raman para tamaños de grano que superan cierto valor, de aproximadamente unos 10 nm [137]. Sin embargo, es importante conocer las características de los espectros antes y después del proceso de sinterizado. Empleando el láser UV, el modo A_{1g} presenta una leve disminución de su intensidad relativa en el espectro Raman correspondiente a la muestra de nanopartículas en comparación con la muestra sinterizada (Figura 3.6 b)), lo que podría estar relacionado con la mayor cantidad de defectos superficiales que presentan las nanopartículas debido al incremento de la relación superficie/volumen. Otro modo afectado ligeramente por las dimensiones (o defectos) de las muestras es el modo B_{1g} , desplazándose desde $141,8 \text{ cm}^{-1}$ (TiO_2 Sint.) hasta $143,3 \text{ cm}^{-1}$ (TiO_2 -np) al reducir las dimensiones de los cristales, como se observa en el recuadro izquierdo de la Figura 3.6 c). En este estudio se tendrá en cuenta que, por lo general, podrán despreciarse los efectos de tamaño en el estudio de los espectros Raman obtenidos en nanopartículas de TiO_2 (rutilo).

3.1.3.2. Efectos del dopado en el espectro Raman UV

En este apartado se estudia mediante espectroscopía Raman los efectos inducidos por los diferentes dopantes (V, Cr y Mn) incorporados en la red de rutilo del TiO_2 .

En la Figura 3.7 están representados los espectros Raman UV de las muestras de TiO_2 dopadas con V, Cr y Mn, junto con el espectro correspondiente de TiO_2 -np de referencia. Las posiciones de los modos activos Raman de la fase rutilo del TiO_2 se encuentran marcados con líneas discontinuas. Los espectros Raman de las muestras de TiO_2 dopado con 5 y 10 % cat. de V (V05 y V10) están representados en la Figura 3.7 a). En este caso, apenas se aprecian diferencias entre las muestras dopadas y las no dopadas. En ambas muestras (V05 y V10) se observa una mayor definición del hombro MP' localizado entre $680\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$, siendo algo más pronunciado en la muestra V10, en comparación con la muestra sin dopar. En el recuadro de la Figura 3.7 a) se muestra con mayor detalle la región del modo B_{2g} comprendida entre $650\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$, donde se observa una mayor anchura y desplazamiento a menores energías del modo B_{2g} en las muestras dopadas con V. El máximo del modo B_{2g} se desplaza desde 826 cm^{-1} , observado para la muestra de TiO_2 -np, hasta aproximadamente 808 cm^{-1} para V10. El resto de vibraciones características del rutilo no se observan muy afectadas, salvo una ligera disminución de la intensidad total de la señal Raman a medida que aumenta

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

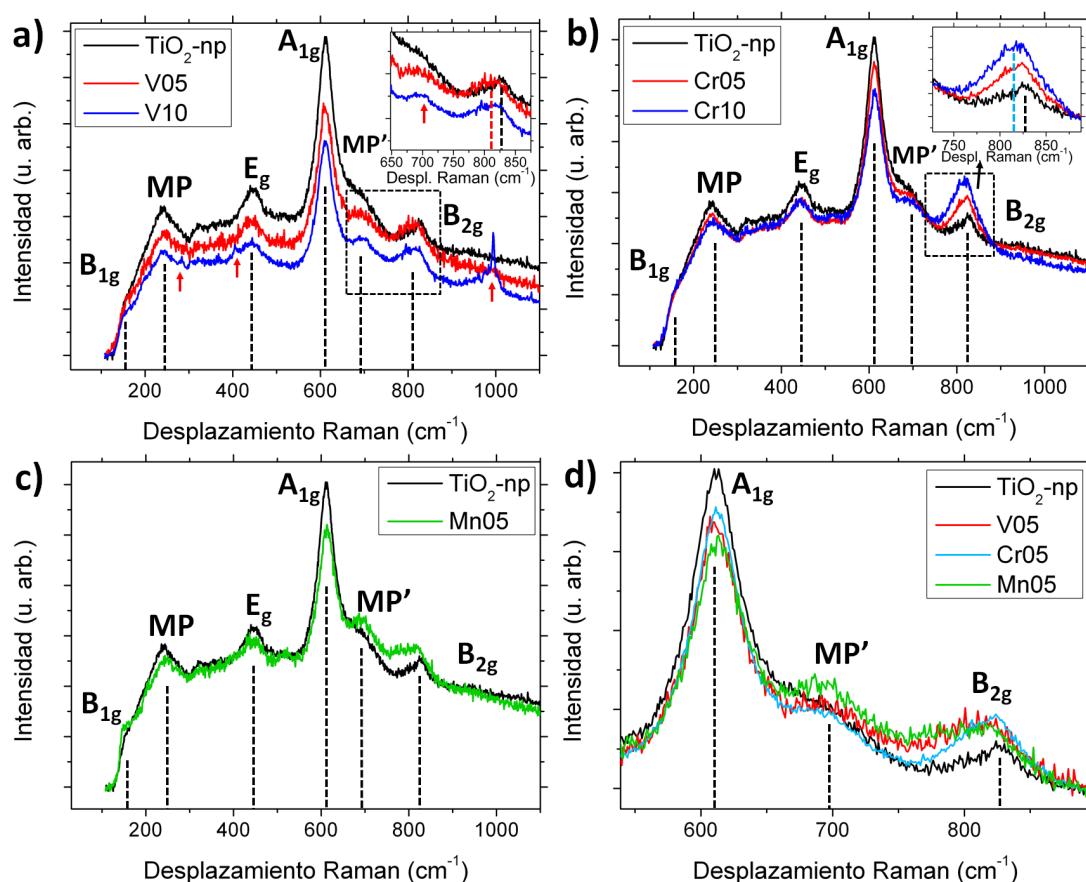


Figura 3.7: Espectros Raman UV (325 nm) de nanopartículas de TiO₂ (rutilo) dopadas a) V05 y V10, b) Cr05 y Cr10 y c) Mn05; d) Comparación de los espectros dopados V05, Cr05 y Mn05. Todos los espectros incluyen el correspondiente de una muestra de TiO₂-np de referencia.

el contenido en V de la muestra, siendo el modo A_{1g} el que más reduce su intensidad relativa. En la muestra V10 se observan una serie de resonancias de baja intensidad relativa entre 250 – 450 cm⁻¹ y una vibración ancha que acaba en un pico estrecho en torno a 1000 cm⁻¹, marcadas con flechas de color rojo en la Figura 3.7 a) que no se corresponden con modos asociados al TiO₂, por lo que podría tratarse de óxido de vanadio.

En la Figura 3.7 b) están representados los espectros Raman UV de las muestras de nanopartículas de TiO₂ dopado con 5 y 10 % cat. de Cr. Al igual que en las muestras dopadas con V, los efectos que se observan progresivamente con la incorporación de Cr son cambios relacionados principalmente con las intensidades relativas de los modos

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

vibracionales A_{1g} y B_{2g} además de una disminución del modo MP. Esta vez, se observa claramente que a medida que aumenta el contenido de Cr disminuye la intensidad del modo A_{1g} mientras que la intensidad del modo B_{2g} se incrementa significativamente llegando incluso a superar al modo E_g , por lo que el modo B_{2g} es más sensible al dopar con Cr. Este incremento de la intensidad relativa del modo B_{2g} se produce a la vez que se desplaza hacia menores energías, centrándose aproximadamente en torno a 819 cm^{-1} en Cr05 y 817 cm^{-1} en Cr10, como se puede comprobar en el recuadro de la Figura 3.7 b). En la misma gráfica está representado el espectro de la muestra de referencia ($\text{TiO}_2\text{-np}$) donde este modo se encuentra en 826 cm^{-1} . También se observa que la reducción de intensidad del modo A_{1g} provoca una mayor definición del modo MP' localizado en torno a 700 cm^{-1} .

En la Figura 3.7 c) están representados los espectros Raman UV de las muestras de nanopartículas dopadas con un 5 % de Mn. En este caso al no disponer de muestras con una mayor concentración de dopante, sólo podemos comparar el espectro con las muestras de polvo de nanopartículas sin dopar ($\text{TiO}_2\text{-np}$). En el espectro Raman UV de la Figura 3.7 c) se observan variaciones en la región de bajas energías, en torno al modo B_{1g} , que aparece más definido en las muestras dopadas. A mayores energías, en la muestra Mn05 se observa por un lado una mayor definición del modo asociado a dispersión múltiple MP' junto con una disminución de la intensidad relativa del modo A_{1g} , además de un ensanchamiento y desplazamiento hacia menores energías de la región del modo B_{2g} de mayor magnitud que la observada para el resto de muestras, centrado en este caso en torno a 800 cm^{-1} .

En la Figura 3.7 d) están representados los espectros obtenidos con el láser UV de las muestras dopadas con un 5 % cat. de Vanadio, Cromo y Manganeso, con el fin de observar los cambios producidos en función de una concentración fija de cada tipo de dopante. Se ha representado la región comprendida entre $500 - 900\text{ cm}^{-1}$ ya que es donde mejor se aprecian los efectos que producen los dopantes y es en la que la utilización del láser UV nos permite un estudio más detallado. La tendencia que se observa en todas las muestras dopadas es una menor intensidad relativa del modo A_{1g} , sin una influencia significativa en la posición de este modo respecto de la muestra sin dopar. Sin embargo, el modo MP' tiende a incrementar su intensidad relativa llegando a distinguirse del modo A_{1g} , en mayor medida para la muestra dopada con Cr y Mn. El modo B_{2g} , que se encuentra en torno a 826 cm^{-1} en la muestra sin dopar, es el que

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

presenta mayor sensibilidad a la presencia de dopantes, incrementando su intensidad y desplazándose a menores energías en las muestras dopadas.

3.1.3.3. Efectos del dopado en el espectro Raman VIS

La utilización de un láser VIS nos permite estudiar con más detalle la región de bajas energías de los espectros Raman, como se comentó en el Apartado 3.1.3.1. En los espectros adquiridos con el láser VIS también se observa una disminución de la señal Raman en presencia de dopantes, siguiendo una tendencia similar, aunque mucho más pronunciada, que los espectros obtenidos con radiación UV. En la Figura 3.8 a) están representados los espectros Raman VIS de las muestras dopadas V05 y V10. La muestra V05 presenta las características espectrales del TiO₂-np con cambios en la región de bajas energías (recuadro de la izquierda de la Figura 3.8 a)) y altas energías (recuadro de la derecha). A bajas energías se observa una contribución ancha en torno a 120 cm⁻¹, que en el caso de V10 se encuentra ligeramente definido con un máximo en torno a 100 cm⁻¹. También se observa en las muestras dopadas un desplazamiento significativo del modo B_{1g} hacia mayores energías, que ahora se encuentra centrado en 144 cm⁻¹ y 148 cm⁻¹ para las muestras V05 y V10, respectivamente. En la muestra V10 el modo B_{1g} tiene una intensidad relativa mucho mayor que en V05 llegando a encontrarse al nivel de los modos E_g y A_{1g}. En la muestra V10 también aparecen algunos máximos adicionales, al igual que sucede con el láser UV (Figura 3.8 a)). Algunas de estas vibraciones se han localizado en 286, 706 y 996 cm⁻¹, que pueden asociarse a la segregación de V₂O₅, cuyo modo dominante se encuentra en 148 cm⁻¹ [138]. Estas contribuciones no se observan en la muestra dopada con un 5 % de V. La presencia de V₂O₅ no ha sido observada mediante XRD, por lo que su presencia debe ser muy reducida, detectada gracias a la mayor sensibilidad de la técnica Raman. En la región de altas energías se observa, al igual que los espectros obtenidos con el láser UV, una contribución que se puede asociar al modo B_{2g} (826 cm⁻¹). Como se ha mencionado previamente, es un modo vibracional prácticamente indetectable con el láser VIS en las muestras de TiO₂-np que ahora se observa en las muestras dopadas como un modo de gran anchura centrado en torno a 808 cm⁻¹, confirmando así que este modo es muy sensible a la presencia de dopante.

En la Figura 3.8 b) están representados los espectros Raman VIS de las muestras dopadas Cr05 y Cr10. Empleando el láser VIS se pueden observar comportamientos análogos a los observados con el láser UV, como una reducción de la señal Raman

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

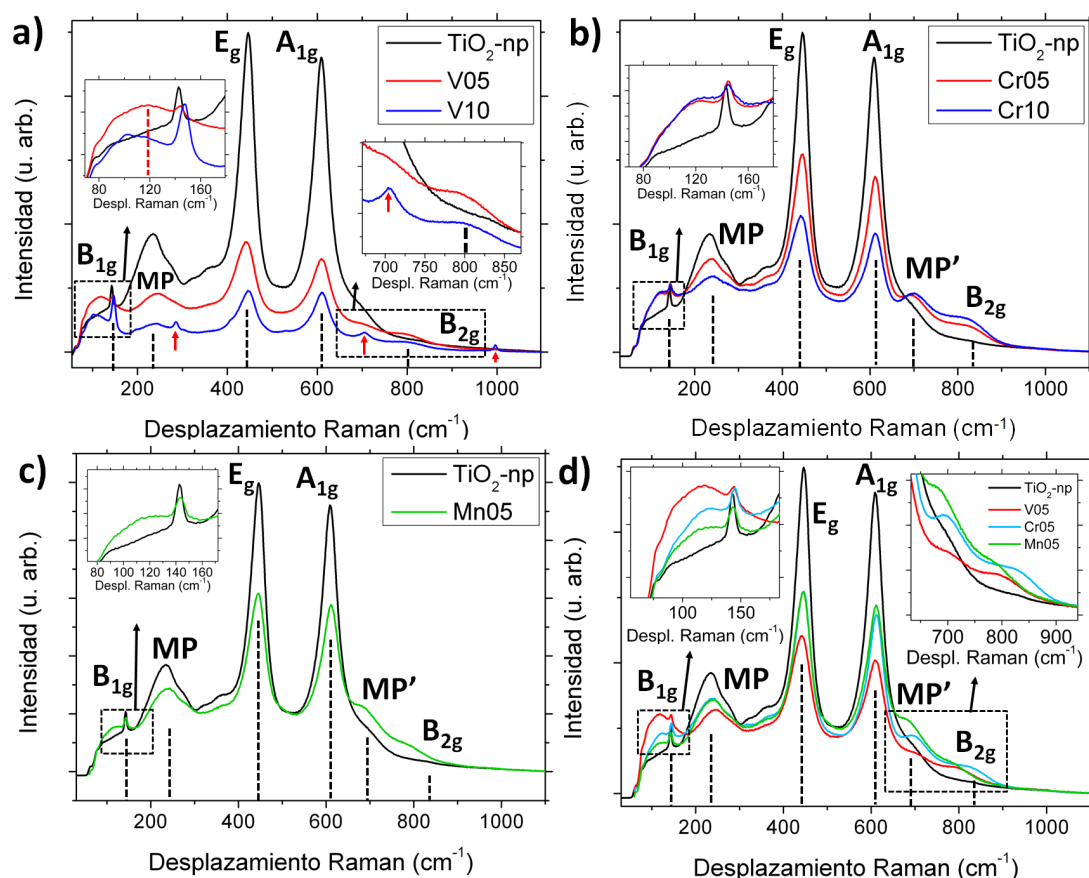


Figura 3.8: Espectros Raman VIS (633 nm) de nanopartículas de TiO_2 dopadas a) V05 y V10, b) Cr05 y Cr10 y c) Mn05 de Manganese; d) Comparación de los espectros dopados V05, Cr05 y Mn05. Todos los espectros incluyen el correspondiente de una muestra de TiO_2 -np de referencia.

a medida que se incrementa la cantidad de Cr y una mayor contribución del modo B_{2g} , que en las muestras dopadas aparece como un hombro en torno a 820 cm^{-1} en la Figura 3.8 b). La región de bajas energías presenta un comportamiento semejante a lo observado en la muestra V05, apreciándose una disminución de la intensidad del modo B_{1g} junto a una contribución de gran anchura en torno a 120 cm^{-1} en las muestras dopadas. La posición del modo B_{1g} se encuentra ligeramente desplazada hacia mayores energías que en TiO_2 -np, situándose en torno a 144 cm^{-1} para ambas muestras aunque en el caso de Cr10 su intensidad disminuye ligeramente a la vez que incrementa la anchura de este modo. A diferencia de los espectros Raman de la muestra V10, esta vez no se han observado modos que puedan indicar la formación de óxidos o compuestos de

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

cromo en el espectro Raman VIS. Finalmente, la reducción de intensidad del modo MP en las muestras dopadas es mucho más pronunciada que la observada con el láser UV, mientras que la intensidad del modo MP' se incrementa y define llegando a resolverse en el caso de Cr10 con una intensidad superior a la correspondiente para las muestras TiO₂-np.

En la muestra dopada con un 5 % de Mn, en la Figura 3.8 c), se observa que el desplazamiento del modo B_{1g} es de menor magnitud que en las muestras dopadas con V y Cr, centrándose prácticamente en la misma posición que en la muestra de TiO₂-np. En la región donde se encuentran los modos MP' (700 cm⁻¹) y B_{2g} (826 cm⁻¹) también se observa un incremento significativo de su intensidad relativa a la vez que disminuye la del resto de modos (B_{1g} (144 cm⁻¹), MP (244 cm⁻¹) y A_{1g} (611 cm⁻¹)). De nuevo, la intensidad de la señal Raman es menor en la muestra dopada.

En la Figura 3.8 d) están representados los espectros Raman obtenidos con el láser VIS correspondiente a las muestras dopadas con un 5 % de V, Cr y Mn. En general se aprecia que la intensidad de la señal Raman es inferior en las muestras dopadas, sobre todo en las dopadas con V. Junto a las variaciones de intensidad inducidas por los dopantes, se observa que las variaciones más significativas se encuentran en las regiones de baja energía (modos B_{1g} y MP) y altas energías (modos MP' y B_{1g}). Se observa que el modo B_{1g} se desplaza ligeramente a mayores energías en las muestras dopadas Cr05 y V05, mientras que en la muestra Mn05 este modo se encuentra en la misma posición que la muestra de TiO₂-np. En esta región, ampliada en el recuadro de la izquierda de la Figura 3.8 d), también se observa una contribución ancha en torno a 100–120 cm⁻¹ para todos los dopantes, con mayor intensidad en la muestra V05. A mayores energías se observa que la intensidad relativa del modo MP' es mayor y aparece más definido en las muestras Cr05 y Mn05. Además se observa una mayor intensidad de la señal en la región en torno al modo B_{2g} (826 cm⁻¹).

Estas observaciones sugieren que los modos Raman B_{1g} (144 cm⁻¹) y B_{1g} (826 cm⁻¹) son muy sensibles a la presencia de dopantes, observándose generalmente en las muestras dopadas una reducción de la intensidad relativa del modo B_{1g} a la vez que se incrementa la intensidad relativa del modo B_{2g}. En la Tabla 3.4 se encuentran resumidas la energías de los modos vibracionales de las muestras dopadas con un 5 % cat. de V, Cr y Mn junto con los resultados de la muestra de TiO₂-np de referencia. Pese a que los desplazamientos en energías son relativamente pequeños, existe una tendencia

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

Tabla 3.4: Modos activos Raman UV y VIS de muestras dopadas - Lista de modos activos Raman obtenidos a partir de polvo de nanopartículas dopadas con un 5 % de V, Cr y Mn en fase rutilo empleando un láser de 325 nm (UV) y 633 nm (VIS). Se han incluido los resultados correspondientes a las muestras de TiO₂-np como referencia.

Modo (cm ⁻¹)	UV				VIS			
	TiO ₂ -np	V05	Cr05	Mn05	TiO ₂ -np	V05	Cr05	Mn05
B _{1g}	—	—	—	—	143,3	143,8	144,8	143,3
MP	241,8	246	240	246	233,4	244,5	236,6	238,6
E _g	446,5	443	444	444	446,8	441,2	444,9	444,3
A _{1g}	611,6	612	612	613,1	609,6	609,3	611,9	611,3
MP'	690	695	695	695	700	~ 700	697	~ 690
B _{2g}	826	814	819	813	—	~ 800	~ 820	~ 800

que afecta principalmente a los modos de simetrías E_g y A_{1g} ampliando la diferencia de energía entre estos modos en comparación con la muestra de referencia TiO₂-np, a la vez que su intensidad relativa tiende a reducirse.

3.1.4. Discusión

En la literatura se pueden encontrar diversos métodos para la síntesis de nanopartículas de TiO₂. Algunos de los más comunes son los métodos hidrotermales [61], *sol-gel* [52, 53], molido mecánico [59], pirólisis láser [60], precipitación [62] o métodos basados en depósito químico en fase de vapor (CVD) [63].

Muchos de estos métodos también han sido empleados para sintetizar nanopartículas de TiO₂ dopadas. Por ejemplo, Li *et al.* [63] consiguieron sintetizar nanopartículas de TiO₂ dopadas con hasta un 1 % atómico de Pd, Pt Fe, Nd empleando el método CVD de compuestos metal-orgánicos (MOCVD). Otra variante del método CVD fue realizado por Gracia *et al.* [86] para dopar con iones de V, Cr, Fe y Co controlando la concentración mediante un haz de iones con los precursores. Sin embargo, en los casos donde se requiera un proceso térmico adicional de cristalización, no permiten controlar de forma eficiente la fase cristalina del material, dando lugar a la segregación de óxidos o fases secundarias [86]. Los métodos hidrotermales, precipitación y *sol-gel* también han sido explotados para la síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopado, donde su principal ventaja frente a otros métodos es la relativamente baja temperatura que requiere durante el proceso de síntesis. Empleando estos métodos se ha conseguido

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

sintetizar nanopartículas de TiO₂ dopado con metales alcalinos como Li, Na y K [85] y metales de transición como V, Cr, Mn, Fe, Co [8, 85, 87, 88, 92, 94] donde, en el mejor de los casos, se han alcanzando concentraciones de hasta un hasta un 5 % atómico.

En nuestro caso se ha observado un alto grado de homogeneidad en la fase cristalina (rutilo), dimensiones y morfología de las nanopartículas que caracterizan al método “*Liquid Mix*” empleado [96]. Las dimensiones de las nanopartículas dependen del tipo de dopante. De esta forma, se han conseguido dimensiones de en torno a 20 nm para las muestras de TiO₂-np, 7 nm para las dopadas con Cr, 40 para las dopadas con Mn, mientras que en las muestras dopadas con V se observaron tamaños de partícula de varias centenas de nm. Varios autores [7, 94] sugieren que el V favorece la transformación de fase anatasa-rutilo, y por el contrario, el Cr la inhibe [7]. La temperatura de calcinación empleada para completar la transición de fase anatasa-rutilo (ART) ha sido la misma en todas las muestras dopadas (650 °C durante 15h). De esta forma, la presencia del V podría favorecer la nucleación y crecimiento de los granos durante la ART, lo que podría explicar la diferencia en las dimensiones de las partículas. Mediante EDS se ha confirmado la presencia de los dopantes, y la alta cristalinidad observada mediante HRTEM indica que los dopantes se encuentran distribuidos de forma homogénea en la red cristalina del TiO₂ (rutilo).

Mediante XRD no se han observado desplazamientos significativos de los máximos ni segregación de óxidos o fases secundarias diferentes al TiO₂ (rutilo). Sólo se ha detectado, mediante espectroscopía Raman, modos vibracionales de baja intensidad relativa asociadas a V₂O₅ en la muestra V10, lo que demuestra la alta sensibilidad de la técnica para el análisis estructural de estos materiales.

El espectro Raman de la fase rutilo del TiO₂ tiene una forma característica dependiendo de si la longitud de onda del láser empleada es de 325 nm (UV) o de 633 nm (VIS), que tienen energías características mayor o menor al intervalo de energías prohibidas del TiO₂, respectivamente. De esta forma, el estudio Raman llevado a cabo es más completo. Se ha comprobado que el uso de un láser VIS nos permite estudiar en detalle la región de bajas energías que afectan al modo B_{1g} (144 cm⁻¹), mientras que el láser UV nos permite estudiar la región de altas energías que afectan al modo B_{2g} (826 cm⁻¹). Las diferencias que existen entre las muestras compuestas por polvo de nanopartículas (~ 20 nm) y polvo de nanopartículas sinterizado (> 1μm) son prácticamente despreciables bajo un láser VIS donde el modo más afectado es el B_{1g} (144 cm⁻¹)

3.1 Caracterización química, morfológica y estructural

desplazándose ligeramente hacia menores energías. Añadiendo dopantes generalmente se observa que este modo, además de disminuir su intensidad relativa, se desplaza hacia mayores energías, por lo que el desplazamiento hacia menores energías observado en las muestras sinterizadas (sin dopar) puede ser debido a una reducción de defectos estructurales como V_O que modifiquen ligeramente los enlaces Ti–O. Al dopar, generalmente se observa una reducción de la intensidad total Raman, posiblemente debido a una mayor absorción de radiación visible por los niveles de defectos dentro del intervalo de energías prohibidas que generan los dopantes, reduciendo la retrodispersión de los fotones que interaccionan con la muestra. En las muestras dopadas con V, de mayores dimensiones que las dopadas con Cr y Mn, este modo también se desplaza hacia mayores energías, opuestamente a lo observado en las muestras sinterizadas, por lo que los desplazamientos del modo B_{1g} no se pueden atribuir directamente a efectos de tamaño. En presencia de Cr y Mn los modos E_g (446 cm^{-1}) y A_{1g} (610 cm^{-1}) se desplazan hacia menor y mayor energía, respectivamente, lo que puede estar relacionado con un cambio en las constantes de fuerzas características de los modos vibracionales tras la incorporación de dopantes [139].

En las muestras dopadas también se han observado contribuciones en torno a $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ cuyo origen habitualmente se atribuye a los defectos de desorden que se producen en la superficie de TiO_2 de bajas dimensiones [137]. Sin embargo, esta contribución es particularmente intensa en la muestra dopada con V llegando a predominar frente al modo B_{1g} , con tamaños de partícula de centenas de nm, por lo que pueden ser vibraciones características del TiO_2 que se incrementan por medio de la incorporación de dopantes. Un efecto similar ha sido observado en los modos MP' ($\sim 700\text{ cm}^{-1}$), observado débilmente en las muestras sin dopar e incrementando significativamente su intensidad relativa en las muestras dopadas, y en torno a B_{2g} (826 cm^{-1}), donde se observa una vibración de baja intensidad bajo radiación VIS en un rango de energías entre $800\text{--}820\text{ cm}^{-1}$, que hasta donde hemos podido encontrar, apenas ha sido estudiado o ha sido asociado al modo B_{2g} (826 cm^{-1}). Según la base de datos de Shannon [80], los radios iónicos en coordinación octaédrica de V^{4+} ($0,72\text{ Å}$), Cr^{3+} ($0,755\text{ Å}$) y Mn^{3+} ($0,72\text{--}0,78\text{ Å}$) son muy similares al ion Ti^{4+} ($0,745\text{ Å}$), por lo que podrían ser candidatos para una sustitución catiónica en TiO_2 . Teniendo en cuenta esto, la presencia de orbitales d parcialmente ocupados, como ocurre para estos iones, y su diferente distribución espacial en el estado fundamental debido a los efectos del campo cristalino,

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

podrían interaccionar con la radiación incidente y generar dipolos que modifiquen la dinámica de las vibraciones Raman del TiO_2 . Esto podría dar lugar a la activación de modos prohibidos o a un incremento de las dispersiones Raman de segundo orden u órdenes superiores [106]. Sin embargo, este es un efecto mucho más complejo que necesita un estudio más profundo. Mediante un láser UV estas contribuciones se observan con mayor intensidad relativa y localizadas en torno a 700 cm^{-1} y 810 cm^{-1} , lo que puede indicar que se traten de “vibraciones” superficiales [127]. También se observa que la intensidad del modo A_{1g} disminuye en presencia de dopantes, por lo que este modo es más sensible a la presencia de defectos estructurales derivados de la incorporación de los dopantes.

3.2. Propiedades luminiscentes

Las propiedades luminiscentes de muestras de nanopartículas de TiO_2 , tanto dopadas como sin dopar, se han estudiado por medio de la técnica de CL a temperaturas entre 90 y 300 K en un rango de longitudes de onda desde 300 a 900 nm. Los espectros de CL fueron adquiridos en un SEM empleando un potencial de aceleración de 18 kV. En primer lugar, se ha analizado la señal de CL de una muestra de nanopartículas de TiO_2 -np (puro) en fase rutilo en función de la temperatura, para después comparar los resultados con las muestras de nanopartículas dopadas con V, Cr y Mn.

3.2.1. CL de nanopartículas de TiO_2 puro

La señal de CL de la muestra TiO_2 -np (Figura 3.9) consiste en una banda ancha en la región del visible, que se extiende desde 2 hasta 3,4 eV, y una banda más estrecha en la región del IR-cercano centrada en torno a 1,52 eV, que domina la señal de CL, como se aprecia en la Figura 3.9 a). La estrecha e intensa señal de CL localizada en la región del IR-cercano, en torno a 1,52 eV, ha sido previamente atribuida a la presencia de defectos intersticiales de Ti^{3+} en la red cristalina [140]. Al disminuir la temperatura se produce un incremento significativo de la intensidad total de CL, siendo la banda más afectada la localizada en el IR-cercano, que domina el espectro de CL en todo el rango de temperaturas. La intensidad de esta emisión (1,52 eV) aumenta en un factor ~ 30 cuando la temperatura desciende desde los 300 a los 90 K. En el recuadro de la Figura 3.9 a) se muestra el espectro de CL medido a 300 K de la muestra de nanopartículas

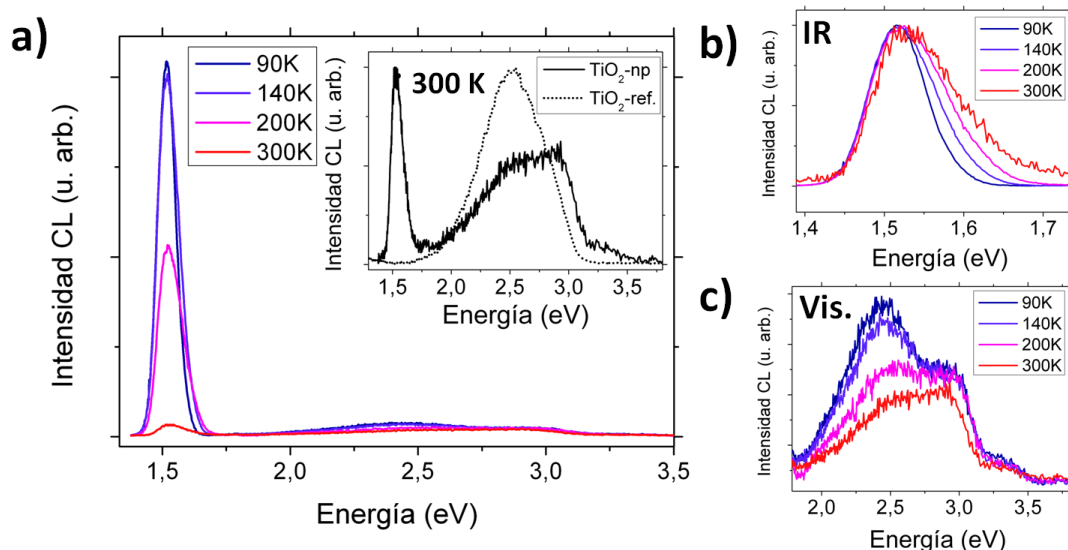


Figura 3.9: a) Espectros de CL de nanopartículas de TiO_2 puro obtenidos en un rango de temperaturas de 90 a 300 K. En el recuadro se representa la comparación de espectros de CL a 300 K de una muestra de nanopartículas y una muestra de TiO_2 policristalino de referencia; b) rango IR normalizado; y c) ampliación del rango visible (sin normalizar).

de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-np}$) junto con una muestra de polvo comercial compuesta por granos micrométricos de la fase rutilo del TiO_2 que empleamos a modo de referencia ($\text{TiO}_2\text{-ref}$), donde se puede observar la ausencia de la emisión de la región del IR (1,52 eV) en el espectro de CL de la muestra de TiO_2 comercial.

Algunos detalles de la señal de CL de la Figura 3.9 a) se muestran en las Figuras 3.9 b) y c) correspondientes a las regiones del IR-cercano (espectros normalizados) y VIS-UV (ampliación de la Figura 3.9 a) sin normalizar), respectivamente. En la región del IR comprendida entre 1,4 – 1,7 eV (Figura 3.9 b)) se observa que la banda de 1,52 eV reduce su anchura progresivamente a medida que se reduce la temperatura siendo de aproximadamente 0,13 eV a 300 K y 0,085 eV a 90 K.

Los cambios con la temperatura en el rango VIS-UV no son tan evidentes al analizar los espectros de la Figura 3.9 a). Sin embargo, en la ampliación de la región comprendida entre 1,75 y 3,8 eV de la Figura 3.9 c) se observan dos emisiones centradas en 2,40 y 3 eV. Ambas bandas incrementan su intensidad relativa al reducir la temperatura, pero la banda ancha localizada en 2,40 eV lo hace en mayor proporción que la banda de 3 eV, superando en intensidad a temperaturas por debajo de 200 K y siendo claramente

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

dominante en esta región del espectro a 90 K.

3.2.2. CL de nanopartículas de TiO_2 dopado con V, Cr y Mn

En este apartado se muestran las variaciones en la señal de CL estudiadas en función del tipo de dopado y su concentración. En la Figura 3.10 se muestran los espectros de CL adquiridos a $T = 300$ K correspondientes a muestras de nanopartículas dopadas con diferentes cantidades de V, Cr o Mn, empleando en su adquisición un potencial acelerador de 18 kV.

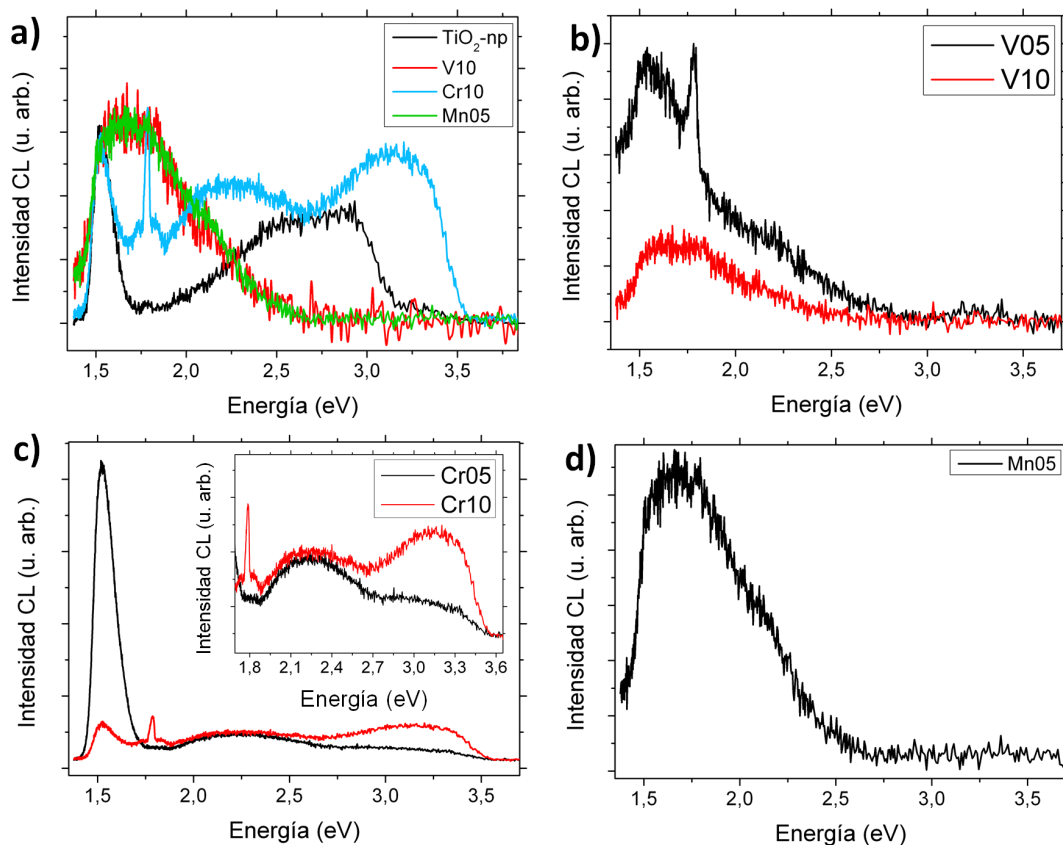


Figura 3.10: a) Espectros de CL normalizados de muestras de nanopartículas sin dopar y dopadas con V, Cr y Mn; Espectros de CL de nanopartículas dopadas con diferentes cantidades de b) V y c) Cr, y d) Mn05. Los espectros han sido adquiridos a $T = 300$ K.

Comparando con las muestras sin dopar, se observa que la incorporación de dopante en la red del TiO_2 genera importantes cambios en los espectros de luminiscencia obtenidos, que se encuentran normalizados en la Figura 3.10 a). En general, cuando

la concentración de dopante se incrementa, la intensidad total de CL disminuye, decreciendo principalmente la emisión del IR-cercano (1,52 eV), como se observa en las Figuras 3.10 b) y c). Este efecto podría indicar que la incorporación del dopante provoca una disminución de la concentración de intersticiales de Ti^{3+} (asociado a la emisión en 1,52 eV), ya sea debido a la incorporación sustitucional o a un balance de cargas dada la multivalencia que poseen algunos de los cationes de estos metales de transición.

También se observan importantes variaciones de la señal de CL en la banda del rango VIS-UV, entre 2 y 3,5 eV. En general se han observado dos tipos de comportamiento en los espectros que afectan a este rango de energías. Por un lado, las nanopartículas dopadas con Cr presentan un espectro de CL que se extiende desde 1,4 hasta 3,5 eV, mientras que las muestras dopadas con Vanadio y Manganeseo presentan emisiones de CL en un menor rango de energías, desde 1,4 hasta 2,6 eV. De esta forma, la presencia de V y Mn inhibe las emisiones por encima de los 2,6 eV que han sido observadas previamente en las muestras de $\text{TiO}_2\text{-np}$.

Con el objetivo de investigar la influencia del tipo de ion incorporado en la señal de luminiscencia de las nanopartículas, se han adquirido diferentes espectros en función del dopado (Figuras 3.10 b), c) y d)) y la temperatura (Figura 3.11).

A temperatura ambiente, las muestras dopadas con V (Figura 3.10 b)) presentan una emisión dominante en torno a 1,5 – 1,6 eV que se extiende hasta 2,5 eV aproximadamente. A medida que se incrementa la concentración de V, la señal total de CL disminuye, en particular las emisiones en la región del IR-cercano. En esta región se encuentran contribuciones asociadas a intersticiales de Ti^{3+} (1,52 eV) cuya intensidad disminuye a medida que aumenta la concentración de V. En la muestra V05 también se observa una emisión estrecha entre 1,75 – 1,8 eV que no se pueden atribuir a emisiones asociadas al V.

Las muestras dopadas con Cr (Figura 3.10 c)) presentan un espectro de CL complejo que recorre el rango visible por completo, comenzando por el IR-cercano extendiéndose hasta el UV. A medida que aumenta la cantidad de Cr en las muestras, disminuye la intensidad de la emisión en torno a 1,52 eV, mientras que aumenta la emisión centrada en 3,3 eV, como se observa en la Figura 3.10 c). Además de la emisión centrada en 1,52 eV, puede observarse una emisión estrecha e intensa localizada en 1,79 eV, siendo su intensidad relativa y definición mayor en la muestra Cr10. Esta emisión corresponde a la transición intraionica ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ asociada a los iones de Cr^{3+} en coordinación

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

octaédrica, como indican diferentes autores [92, 141]. En general esta emisión tan estrecha está superpuesta con una banda de mayor anchura y menos intensa en torno a 1,8 eV asociada con las transiciones $^4T_2-^4A_2$ del ion Cr^{3+} [92] que se puede observar en la muestra Cr10. A medida que se incrementa la cantidad de Cr se observa que además de aumentar la intensidad de las emisiones asociadas a los iones Cr^{3+} (1,79 eV), disminuye la intensidad relativa de la banda del IR asociada a defectos de Ti^{3+} , en 1,52 eV. En el rango VIS-UV del espectro de CL de las muestras dopadas con Cr se identifican emisiones anchas con máximos en torno a 2,2 y 3,2 eV, como se observa en el recuadro de la Figura 3.10 c). También se observa que las emisiones de alta energía, por encima de los 3 eV incrementan su intensidad relativa a medida que se incrementa la concentración de Cr y su intensidad relativa es mucho mayor que en las muestras no dopadas.

Las muestras dopadas con Mn (Figura 3.10 d)) presentan bandas de luminiscencia en las regiones del IR-cercano (1,52 eV) con mayor anchura que en TiO₂-np y un hombro en el rojo-naranja (1,9 – 2,3 eV), sin emisiones a mayores energías, como se observa en la Figura 3.10 d).

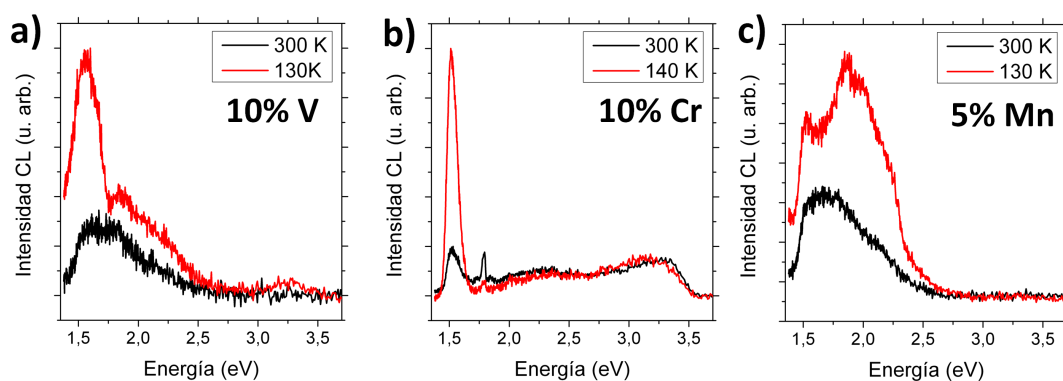


Figura 3.11: Comparación de espectros de CL a temperatura ambiente (300 K) y en frío (130–140 K) para muestras dopadas a) V10, b) Cr10 y c) Mn05.

Reduciendo la temperatura hasta 130–140 K algunas de las emisiones observadas a temperatura ambiente se puede apreciar con mayor claridad, como se observa en la Figura 3.11, donde se han representado los espectros a baja temperatura para algunas de las muestras de TiO₂ con mayor dopado. En la muestra dopada con un 10 % de V de la Figura 3.11 a) se observa que al reducir la temperatura hasta 130 K se define un

hombro en torno a 1,8 – 1,9 eV y un hombro en torno a 2,2 eV. A mayores energías se puede identificar una emisión muy débil en 3,2 eV que no se había observado en el espectro a temperatura ambiente.

En la muestra Cr10 de la Figura 3.11 b) no se identifican contribuciones adicionales al reducir la temperatura, aunque sí se observa que la emisión del IR (1,52 eV), asociada a intersticiales de Ti^{3+} , incrementa considerablemente su intensidad relativa a la vez que la emisión estrecha de 1,79 eV, asociada a iones de Cr^{3+} , la disminuye. Las emisiones del rango VIS y UV no incrementan su intensidad significativamente aunque se observa que la banda que se encontraba en torno a 3,3 eV a $T = 300$ K, se desplaza ligeramente hacia menores energías situándose en torno a 3,2 eV.

En la muestra Mn05 (Figura 3.11 c)) se observan con mayor definición algunas de las contribuciones previamente observadas a temperatura ambiente. A 130 K la emisión del IR (1,52 eV) incrementa su intensidad relativa, aunque el incremento es menor que el observado en las muestras dopadas con V o Cr, por lo que no llega a dominar el espectro de CL. Sin embargo, ahora se pueden identificar emisiones entre 1,7 – 2,3 eV con un máximo en torno a 1,9 eV y dos hombros en torno a 2,0 y 2,2 eV. A energías mayores a 2,6 eV la señal de CL sigue siendo despreciable.

3.2.3. Discusión

A continuación se van a discutir los resultados obtenidos a partir del estudio de CL, dividiendo los resultados entre las muestras de nanopartículas de TiO_2 puro, y dopado.

• CL de muestras de TiO_2 puro

La estructura de defectos del TiO_2 normalmente incluye tanto intersticiales de titanio como V_O , u otros defectos asociados al oxígeno. La incorporación de dopantes puede modificar estos defectos y alterar así las propiedades del TiO_2 , lo que requiere un estudio detallado. Los resultados de CL confirman una alta concentración de intersticiales de Ti^{3+} en las nanopartículas de TiO_2 sin dopar estudiadas en este trabajo de investigación. Los defectos de Ti^{3+} generan estados localizados dentro del intervalo de energías prohibidas a 0,7 – 0,8 eV por debajo del nivel de Fermi [49, 140], dando lugar a la emisión observada en el IR-cercano (1,52 eV) [32]. Estos defectos están estrechamente relacionados con las V_O que pueden ser generados al retirar oxígenos neutros de la red cristalina del rutilo. Por medio de la creación de una V_O , los dos

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

electrones que previamente ocupaban los estados O(2p) en la banda de valencia (BV) pueden migrar hacia la banda de conducción (BC) que está formada por estados Ti(3d). Por lo tanto, dos átomos de titanio próximos al átomo de oxígeno retirado de la red cristalina pueden atrapar cada uno de estos electrones formando parte de los orbitales 3d reduciendo los iones Ti⁴⁺ a Ti³⁺ creando un nivel de defectos dentro del intervalo de energías prohibidas del TiO₂. También se ha demostrado que los Ti³⁺ actúan como centros fotocatalíticamente activos en la superficie del TiO₂ [142], y por lo tanto, se debe prestar una especial atención a su estudio, fundamentalmente en el campo de la fotooxidación y fotocatálisis.

En este trabajo de investigación se ha observado mediante la técnica de CL que la contribución asociada a defectos Ti³⁺ (1,52 eV) es mucho mayor en las nanopartículas de TiO₂ (rutilo) que en TiO₂ comercial. Teniendo en cuenta que es más probable encontrar defectos estructurales en la superficie del TiO₂, la mayor relación superficie/volumen de las nanopartículas puede implicar una mayor presencia de defectos de oxígeno como las V_O, aumentando la probabilidad de reducir iones de Ti⁴⁺. En estudios previos sobre TiO₂ sinterizado realizados por Maestre *et al.* [143], se pudo comprobar que esta emisión, próxima al IR, se reduce drásticamente cuando el TiO₂ es sinterizado a altas temperaturas (1500 °C), lo que puede involucrar procesos de migración de defectos y recristalización durante los tratamientos a alta temperatura.

La banda compleja de CL que se observa para el TiO₂ en el rango VIS, en torno a 2,40 eV, puede ser atribuida a estados superficiales asociados con V_O que crean trampas poco profundas a energías entre 0,27 y 0,87 eV por debajo de la banda de conducción [49] y estados más profundos relacionados con iones Ti⁴⁺ adyacentes a vacantes de oxígeno [144]. La deconvolución de esta emisión [143], muestra que está compuesta por tres bandas centradas en 2,19, 2,30, y 2,55 eV. Estas emisiones están asociadas a defectos de oxígeno como centros de color de tipo *F* y *F*⁺ y oxígeno adsorbido en la superficie [65, 145]. Las emisiones del rango visible e IR podrían tener asociadas diferentes energías de activación dada las diferentes evoluciones que se observan en los espectros de CL con los cambios de temperatura.

En la región UV del espectro de CL se ha observado una emisión localizada en 3 eV. Esta emisión puede ser asociada con transiciones radiativas debido a excitones auto-atrapados en unidades octaédricas de TiO₆, que resultan de la interacción entre electrones localizados en estados Ti(3d) de la BC y huecos generados generalmente

en los estados $O(2p)$ de la BV. Estas transiciones de tipo excitónico involucran niveles poco profundos dentro del intervalo de energías prohibidas (E_g) del TiO_2 [146]. Algunos autores consideran un posible ensanchamiento del E_g , o desplazamiento del borde de banda hacia el azul (*blue shift*), causado por efectos de confinamiento cuántico de tamaño debido a las dimensiones tan reducidas que presentan las nanopartículas [147, 148, 149]. Sin embargo, el radio de Bohr del TiO_2 (1,5 – 2,5 nm [56, 150]) es considerablemente menor que el tamaño medio de los nanocristales estudiados, y por lo tanto, no podemos considerar ningún tipo de efecto producido por el confinamiento cuántico en la luminiscencia de las nanopartículas [56].

• CL de muestras de nanopartículas de TiO_2 dopadas

Los cambios que se observan en la señal de CL de las muestras de TiO_2 (rutilo) dopadas se pueden atribuir a variaciones en la concentración de defectos en el TiO_2 y a la generación de niveles profundos dentro del intervalo de energías prohibidas inducidos mediante el dopado. Islam *et al.* [132] calcularon mediante DFT la estabilidad de una serie de defectos puntuales de Vanadio en TiO_2 (rutilo) con diferentes estados de oxidación y determinaron que los estados de oxidación más estables son V^{4+} y V^{5+} . Ambos defectos generan estados $V(3d)$ desocupados situados a 0,5 – 1,0 eV por debajo de la BC, mientras que los iones V^{4+} , cuya configuración electrónica es $3d^1$, introducen además un nivel de defectos asociado a orbitales t_{2g} ocupados situado a 0,5 eV por encima de la BV [151, 152], pudiendo contribuir de esta forma al ensanchamiento de las emisiones en el IR-cercano (1,52 eV) hacia energías superiores, y al hombro localizado en 2,2 eV identificado a baja temperatura. La presencia de iones V^{5+} y Ti^{3+} podría dar lugar a la reducción del vanadio a V^{4+} [131] por lo que ambos defectos podrían coexistir. En la muestra V05 se observó una emisión estrecha entre 1,75 – 1,8 eV que podría deberse a impurezas de Cr. Pese a que no se ha detectado Cr en los espectros de EDS, se sabe que la eficiencia de esta emisión es muy alta, por lo que podría ser debido a pequeñas concentraciones de Cr (del orden de partes por millón) [141, 153] que podrían encontrarse por debajo de los límites de detección del sistema de EDS. Esta posible contaminación con Cr podría haber sido causada durante la preparación de la muestra (por ejemplo, en la fabricación de las pastillas), ya que no ha sido observada en la muestra V10, en la que se emplearon los mismos precursores para su síntesis.

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

En los espectros de CL de las muestras dopadas con Cr se observa una emisión de luminiscencia en 1,79 eV característica de iones Cr³⁺ en simetría octaédrica (O_h) [92]. Esta emisión, conocida como líneas *R* del Cr, también ha sido observada por varios autores en otros sistemas cristalinos dopados con Cr³⁺ como α -Al₂O₃ [153], β -Ga₂O₃ [141] o BaAl₂O₄ [154]. Esto confirma que el Cromo se ha incorporado como Cr³⁺ en la red cristalina del rutilo, y se comporta como un centro ópticamente activo sin la necesidad de realizar ningún tipo de tratamiento adicional. También se ha observado que la presencia de Cr influye en la emisión del IR (1,52 eV) reduciendo su intensidad relativa a medida que la concentración de Cr se incrementa. Este proceso competitivo también ha sido observado en otros sistemas donde la incorporación de Cr³⁺ reduce las emisiones asociadas a defectos intrínsecos del material [155]. De acuerdo a nuestros resultados, los iones Cr³⁺ (1,79 eV) podrían incorporarse en la red de TiO₂ (rutilo) sustituyendo a los intersticiales de Ti³⁺ (1,52 eV) en la red cristalina del rutilo, aunque las posibles transferencias de cargas desde la matriz a los iones de Cr³⁺ no se pueden descartar. La incorporación de Cr³⁺ puede estar relacionado con la deficiencia de oxígeno como mecanismo para alcanzar la neutralidad de carga, atrapando electrones de las V_O⁰ influyendo en el contenido de Ti³⁺. La posición de los niveles profundos asociados a las V_O dentro del intervalo de energías prohibidas del TiO₂ pueden modificarse en función del tipo de distorsión generado por los defectos de oxígeno y dopantes [156], lo que podría explicar el ensanchamiento que presentan las emisiones del rango visible del espectro de CL. En las muestras dopadas con Cr también se observa un incremento de emisiones del UV localizadas en torno a 3,2 eV. Varios autores atribuyen esta emisión a recombinaciones radiativas de excitones libres en TiO₂ nanocristalino [129, 146, 157]. En nuestro caso se ha observado mediante XRD que las muestras dopadas con Cr tienen menores dimensiones (~ 7 nm) que las muestras de TiO₂ (rutilo) sin dopar (20–30 nm), lo que podría favorecer la aparición de estas emisiones. Las señal de CL en este rango de energías ($\sim 3,2$ eV) también incrementan su intensidad relativa a medida que se incrementa el contenido en Cr, lo que podría indicar, según los resultados obtenidos de CL, que este tipo de recombinaciones se vean favorecidas por la presencia de Cr.

En los espectros de CL a baja T de la muestra dopada con Mn se observa una emisión compleja localizada en torno a 1,9 – 2,0 eV que puede estar relacionada con transiciones 4T_1 – 6A_1 de iones Mn²⁺ en coordinación octaédrica en la red del TiO₂

[158]. Otras emisiones como la transición ${}^5E-{}^5T_2$ relacionada con Mn^{3+} en coordinación tetraédrica, que normalmente se localizan en torno a $2,5 - 2,75$ eV [159] no han sido observadas en los espectros de CL medidos a temperatura ambiente ni a baja temperatura (130 K), lo que indica que, en nuestro caso, el manganeso se puede encontrar predominantemente como ion Mn^{2+} en la red del TiO_2 (rutilo). Saponjic *et al.* [160] observaron que los iones de Mn^{2+} en TiO_2 (anatasa) pueden encontrarse incorporados en posiciones octaédricas sustituyendo iones Ti^{4+} , o como iones Mn^{2+} descoordinados en la superficie reconstruida del TiO_2 . La presencia de iones Mn^{2+} podría generar una importante descompensación de carga que dé lugar a la formación de V_O . Los iones Mn^{2+} próximos a los defectos de oxígeno tienden a atrapar con mayor facilidad los electrones cedidos por el átomo de O expulsado de la red [37]. De esta forma, los defectos asociados a la incorporación de Mn^{2+} en TiO_2 actúan como trampas de electrones impidiendo las recombinaciones radiativas [88]. Esto podría justificar el decaimiento de las emisiones de CL en el rango visible ($2,4 - 2,5$ eV), normalmente asociadas a deficiencia de oxígeno.

3.3. Estructura electrónica

Para obtener más información sobre la composición química y estructura electrónica de las muestras de TiO_2 -np y nanopartículas de TiO_2 dopado con V, Cr y Mn se han realizado experimentos de fotoemisión de electrones (XPS) y absorción de Rayos-X (XAS). La alta sensibilidad superficial de la técnica XPS (~ 2 nm [161]) nos permite observar el estado de oxidación de los elementos químicos de las capas más superficiales, así como su identificación en las muestras. Los electrones fotoemitidos con mayores energías cinéticas provienen principalmente de la Banda de Valencia (BV) del TiO_2 , aportando información importante sobre los niveles de defectos cercanos a la misma. Mediante la técnica XAS podremos observar el efecto de los dopantes en el entorno cristalino de los elementos que componen la muestra mediante el análisis de los espectros de absorción de los bordes $Ti(2p)$ $L_{2,3}$ y $O(1s)$ K. También se podrán identificar metales de transición así como una aproximación de la coordinación dentro del TiO_2 analizando los bordes $L_{2,3}$ de los dopantes correspondientes. La técnica XAS empleada (en modo TEY) tiene mayor profundidad de detección ya que depende más del rango de penetración de los RX que del camino medio de los electrones fotoemitidos dentro del

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

material (muy pocos nm) como ocurre en la técnica XPS. Los experimentos han sido realizados en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra en Trieste (Italia), con las condiciones de medida que se detallan en los Apartados 2.2.9 y 2.2.10 del Capítulo 2.

3.3.1. Estudio XPS

3.3.1.1. Estudio XPS de nanopartículas de TiO_2 puro

La estructura electrónica del TiO_2 (rutilo) en forma de nanopartículas ha sido analizada por medio de la técnica de XPS. Los espectros de XPS han sido calibrados respecto al nivel $\text{C}(1s)$ centrado en 284,6 eV. En el espectro XPS de los estados $\text{Ti}(2p)$ se ha observado el desdoblamiento característico en los estados $\text{Ti}(2p_{1/2})$ y $\text{Ti}(2p_{3/2})$ debido a la interacción espín-órbita. Para realizar el estudio se ha empleado la señal XPS procedente de los estados $\text{Ti}(2p_{3/2})$ por ser la más intensa. Los espectros se han representado en energía descendente por tratarse de estados por debajo del nivel de Fermi ($E_F = 0$ eV).

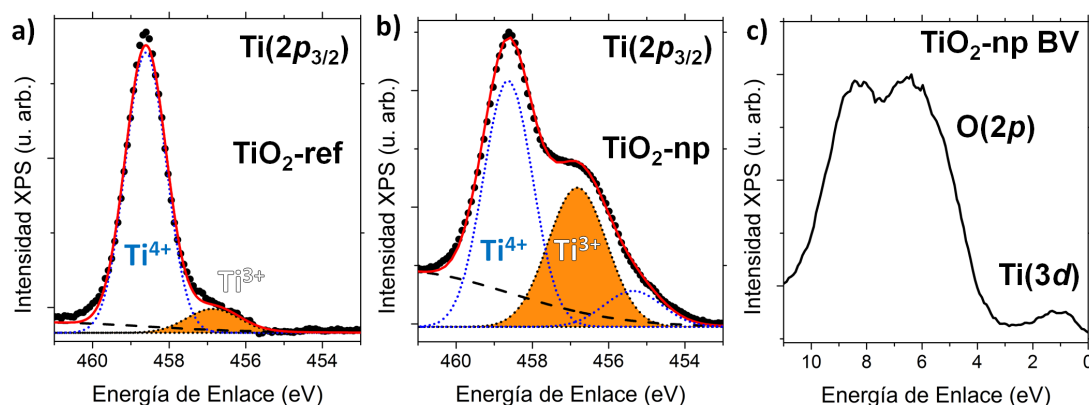


Figura 3.12: Espectros XPS de estados $\text{Ti}(2p_{3/2})$ y deconvolución en curvas Gaussianas de muestras de a) polvo comercial de TiO_2 rutilo, y b) nanopartículas de TiO_2 puro; c) Región de la Banda de Valencia (BV) de la muestra $\text{TiO}_2\text{-np}$.

En la Figura 3.12 están representados los espectros XPS del estado $\text{Ti}(2p_{3/2})$ de muestras de polvo comercial ($\text{TiO}_2\text{-ref}$) y $\text{TiO}_2\text{-np}$ así como su deconvolución. Los espectros de las muestras $\text{TiO}_2\text{-ref}$ de la Figura 3.12 a) están dominados por un máximo centrado en 458,6 eV, correspondiente al titanio en estado de oxidación Ti^{4+} del TiO_2 (rutilo) [114]. También se puede observar un pequeño hombro a menores energías, en

torno a 456,8 eV, sombreado en el espectro, que se identifica con el estado de oxidación Ti^{3+} [114]. Por otro lado, los espectros XPS de las muestras de nanopartículas (TiO_2 -np), representados en la Figura 3.12 b), están compuestas por tres bandas, centradas en 455,3, 456,8 y 458,6 eV que pueden ser atribuidas a estados de oxidación Ti^{2+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} , respectivamente, de acuerdo a la base de datos del NIST [114]. La contribución de mayor energía de enlace (458,6 eV) asociada a Ti^{4+} domina el espectro de XPS, aunque se aprecia claramente un significativo incremento de la contribución asociada a Ti^{3+} (zona sombreada) en las nanopartículas respecto del polvo comercial. El ratio atómico $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, calculado a partir del área integrada y corregida de los correspondientes ajustes realizados en los espectros XPS, aumenta de 0,12, en el polvo de rutilo TiO_2 comercial, a 0,59 en la muestra de nanopartículas, lo que indica una mayor concentración de iones Ti^{3+} en la superficie las muestras de TiO_2 -np. Estos resultados están de acuerdo con el análisis realizado a partir de los espectros de CL, donde se también se observó una mayor intensidad de la emisión centrada en 1,52 eV, asociada a la presencia de defectos intersticiales de Ti^{3+} . Varios autores también han observado un incremento de iones Ti^{3+} en la superficie de TiO_2 nanocrystalino [142, 162, 163]. La presencia de Ti^{3+} en la superficie del TiO_2 juega un papel importante en la fotorreactividad con moléculas adsorbidas [6], por lo que se debe prestar especial atención al estudio de iones Ti^{3+} en nanopartículas de TiO_2 .

El espectro de la BV de la muestra TiO_2 -np, representado en la Figura 3.12 c), está compuesto principalmente por estados $\text{O}(2p)$ no enlazantes en torno a 4 eV y estados $\text{O}(2p)-\pi$ y $\text{O}(2p)-\sigma$ en torno a 5 y 8 eV por debajo de E_F , respectivamente. También se observa una banda más débil en torno a 1 eV por debajo de E_F asociado al nivel de defectos $\text{Ti}(3d)$ asociado a la reducción de iones Ti^{4+} en Ti^{3+} debido a una transferencia de carga desde vacantes de oxígeno (V_O) a orbitales $3d$ del Ti [162, 163].

3.3.1.2. Estudio XPS de nanopartículas de TiO_2 dopado con V, Cr, y Mn

También se han obtenido espectros XPS en las muestras de TiO_2 dopadas. En este caso, sólo se han podido investigar las muestras dopadas con Vanadio y Manganese debido a que los efectos de carga producidos por la baja conductividad de las muestras dopadas con Cr hacen muy complicado un estudio fiable mediante la técnica de XPS.

En la Figura 3.12 a) están representados los espectros de XPS obtenidos en las muestras de nanopartículas dopadas con Vanadio y Manganese, junto con las muestras

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

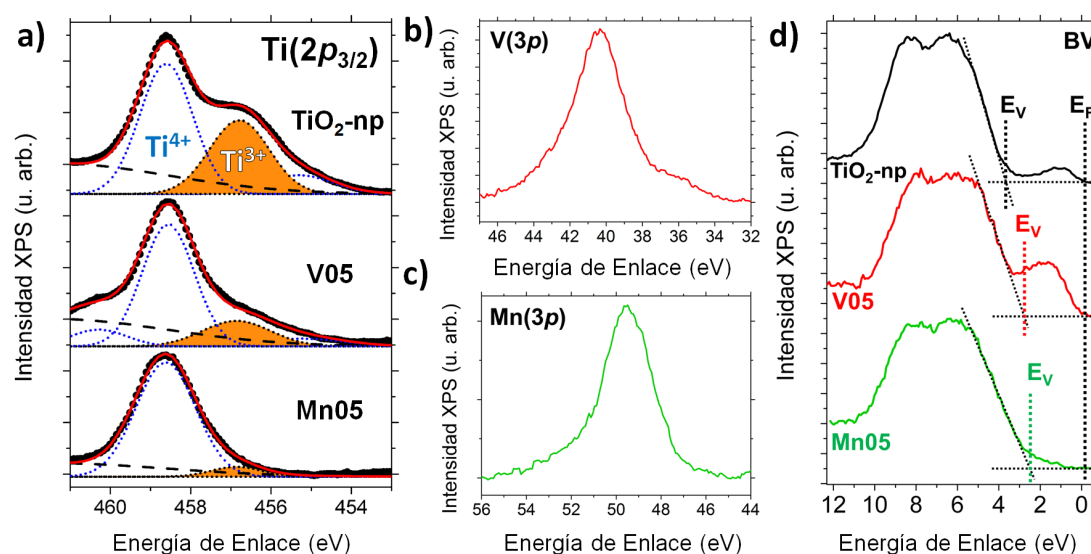


Figura 3.13: a) Comparación de espectros XPS de estados Ti(2p_{3/2}) obtenidos en muestras de TiO₂-np (arriba), V05 (centro), y Mn05 (abajo); b) Espectros XPS de estados V(3p) de las muestras V05 y c) estados Mn(3p) de la muestra Mn05; d) Región de la Banda de Valencia (BV) de las muestras TiO₂-np (arriba) y muestras dopadas V05 (centro) y Mn05 (abajo).

de nanopartículas de TiO₂ sin dopar como referencia. Se puede apreciar que la contribución asociada a iones Ti³⁺ (zona sombreada), disminuye en las muestras dopadas. Este efecto se observa con más claridad en las muestras dopadas con Mn que en las dopadas con V. El ratio Ti³⁺/Ti⁴⁺ disminuye desde 0,59 en las muestras sin dopar, hasta 0,32 y 0,14 en las muestras dopadas con Vanadio y Manganeso, respectivamente, lo que nos indica una disminución de iones Ti³⁺ en superficie al dopar las muestras. Los resultados de CL confirman este comportamiento, ya que la emisión de 1,52 eV característica de intersticiales de Ti³⁺ era mucho mas débil en las muestras dopadas con V y Mn. En la Figura 3.13 b) y c) se muestran los espectros XPS de los estados V(3p) y Mn(3p) localizados en 40,4 y 49,5 eV, respectivamente, que confirman la presencia de estos dopantes en las nanopartículas observadas.

Dada la multivalencia de los átomos de V y Mn es difícil determinar su estado de oxidación simplemente a partir de la posición de los estados V(3p) y Mn(3p) ya que el desplazamiento químico también se puede ver afectado por efectos de carga, el grado de hibridación de los enlaces V–O y Mn–O, el tipo de coordinación preferente que puede ser distinto dentro de la red cristalina y en la superficie, y por el tipo de matriz donde se

encuentren alojados (rutilo en nuestro caso). Sin embargo, se puede realizar una primera aproximación comparando con espectros obtenidos en otros compuestos que se puede encontrar en la literatura. Comparando con los espectros XPS de óxidos de vanadio V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 obtenidos por Zimmerman *et al.* [164, 165], se observa que la energía del máximo en el espectro XPS de la Figura 3.13 b), en torno a 40,4 eV, se encuentra entre los estados V^{3+} (40,1 eV) y V^{4+} (41,0 eV) de sus óxidos correspondientes. Sin embargo, la anchura a media altura de los estados $V(3p)$ asociados a los óxidos V_2O_3 y VO_2 , de entre 5 y 6 eV, es mayor que la observada en el espectro obtenido en las muestras dopadas con V (3,8 eV), siendo más próxima a la anchura de los estados $V(3p)$ del óxido V_2O_5 (2,6 eV), lo que podría sugerir que el estado de oxidación es mixto V^{5+} y V^{4+} en superficie. El caso del Mn es más complicado ya que los átomos de Mn tienen mucha facilidad para situarse tanto en coordinación tetraédrica con estados de oxidación Mn^{2+} , como en coordinación octaédrica con estados de oxidación Mn^{3+} y Mn^{4+} con energías de enlace de estados $Mn(3p)$ que se encuentran en torno a 48 eV [166]. En nuestro caso el máximo del espectro $Mn(3p)$ está en 49 eV, lo que puede sugerir un estado de oxidación alto (Mn^{4+}), aunque no es suficiente para poder determinarlo.

En la Figura 3.13 d) están representados los espectros XPS de la BV de las muestras de TiO_2 -np, V05 y Mn05. Esta región es la más sensible a los defectos superficiales. En la muestra V05 (en el centro de la Figura 3.13 d)) se observa una banda en torno a 1,5 eV por debajo de E_F que puede ser debida a la presencia de un nivel de defectos $V(3d)$ dentro del intervalo de energías prohibidas del TiO_2 , aunque no se puede descartar cierto solapamiento con defectos de oxígeno que den lugar a estados $Ti(3d)$. En las muestras dopadas con Mn (parte inferior de la Figura 3.13 c)) no se observan posibles estados derivados de orbitales $Mn(3d)$ ni $Ti(3d)$ aunque sí se observa un desplazamiento del mínimo de la BV (E_V) de unos 0,5 eV respecto de la muestra de TiO_2 -np, similar al observado en V05, lo que puede indicar un carácter más tipo *p* en superficie.

3.3.2. Estudio XAS

3.3.2.1. Borde de absorción $Ti(2p)$ $L_{2,3}$ de nanopartículas de TiO_2 (rutilo)

En los metales de transición como el Ti existe un fuerte solapamiento de las funciones de onda de orbitales $2p$ internos y $3d$ de la capa de valencia. Según la notación de Russell-Saunders $^{2S+1}L_J$ [113], el término correspondiente para el ion Ti^{4+} es 1S_0 , puesto que

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

su configuración electrónica fundamental es $2p^6$ ($S = 0$, $L = 0$, $J = L + S$).

Cuando un electrón es excitado desde un orbital $2p$ a un orbital $3d$, la configuración electrónica final es de la forma $2p^5 3d^1$. Aplicando la regla de selección $\Delta J = \pm 1, 0$ y teniendo en cuenta que las transiciones $J = 0 \rightarrow J' = 0$ son prohibidas, sólo estaría permitida una transición $J = 0 \rightarrow J' = 1$ que corresponde a estados finales, bajo simetría esférica $SO(3)$, con términos 1P_1 , 3P_1 y 3D_1 [113]. De entre ellos, aplicando las reglas de Hund [113], el término fundamental se corresponde con el estado 3D_1 , por tener la mayor multiplicidad de espín ($S = 1$) y mayor momento angular total ($L = 2$).

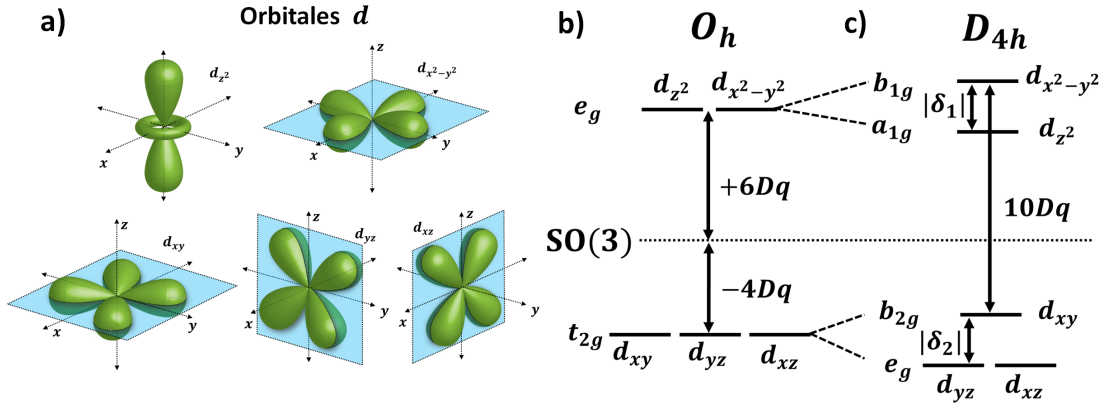


Figura 3.14: a) Representación de los orbitales atómicos d ; b) Esquema del desdoblamiento de los orbitales d debido al efecto de un campo cristalino Dq de simetría octaédrica O_h , y c) efecto producido por la distorsión tetragonal de simetría D_{4h} .

Sin embargo, cuando el ion se encuentra dentro de una red cristalina, como el ion Ti^{4+} en TiO_2 , su simetría se verá reducida. En el caso más simple de un grupo puntual de simetría octaédrica (O_h), el ion se encuentra coordinado con 6 átomos iguales, oxígenos en el caso del TiO_2 , formando un octaedro regular donde las distancias entre los átomos localizados en los vértices y el átomo central son iguales y los ángulos que forman los enlaces coordinados son de 90° . Esta reducción de la simetría rompe la quintuple degeneración de los orbitales $3d$ (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) en un orbital doblemente degenerado de simetría e_g de alta energía que corresponde a los lóbulos alineados con los átomos de oxígeno enlazados (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) y un orbital triplemente degenerado t_{2g} de menor energía con los lóbulos apuntando en posiciones intermedias entre los átomos enlazados, tal como se muestra en las Figuras 3.14 a) y b).

En el caso del TiO_2 , los iones Ti^{4+} se encuentran en posiciones octaédricas formando

cadenas de octaedros TiO_6 en las que el número de vértices y aristas compartidos varía en función de la fase cristalina (anatasa, rutilo o brookita), influyendo así en las distintas propiedades físicas y químicas del material. Los octaedros TiO_6 del rutilo poseen una ligera elongación a lo largo del eje Z y una desviación del ángulo de los enlaces $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ del plano XY de $98,76^\circ$ y $81,24^\circ$ que reduce la simetría O_h a una simetría D_{2h} [167]. Sin embargo, es posible describir las distorsiones del octaedro de forma aproximada por medio de una distorsión tetragonal simple a lo largo del eje Z de simetría D_{4h} , ya que el ion de Ti^{4+} central se encuentra coordinado con cuatro átomos de oxígeno a una distancia interatómica $\text{Ti}-\text{O}$ de $1,946 \text{ \AA}$ en el plano basal XY y con otros dos cuya distancia interatómica es de $1,984 \text{ \AA}$ a lo largo del eje Z (enlaces apicales) formando ángulos de 90° con los enlaces basales [168]. Bajo este tipo de simetría (D_{4h}), se rompe la doble degeneración de los orbitales e_g en dos orbitales de simetría b_{1g} y a_{1g} , mientras que la triple degeneración de los orbitales t_{2g} se rompe parcialmente formando un orbital de simetría b_{2g} y un orbital doblemente degenerado de simetría e_g como se muestra en el esquema de la Figura 3.14 c), donde se ha representado la separación de orbitales bajo una elongación del eje Z .

Para describir la posición de los niveles energéticos asociados a los orbitales d sólo es necesario un parámetro en el caso de simetría O_h (parámetro conocido como *campo cristalino* Dq) y tres para simetría D_{4h} (Dq , Ds y Dt) [113]. De esta forma, los niveles asociados a los orbitales t_{2g} y e_g se encuentran separados una cantidad $10Dq$ siendo $+6Dq$ en el caso de e_g y $-4Dq$ para t_{2g} , respecto de la posición de los niveles bajo una simetría esférica $\text{SO}(3)$ (Figura 3.14 b)).

Las posiciones relativas de los orbitales b_{1g} , a_{1g} , b_{2g} y e_g en términos D se encuentran resumidos en la Tabla 3.5. A partir de estos valores se puede deducir que la separación entre los estados asociados a los orbitales b_{1g} y b_{2g} es igual al desdoblamiento debido al campo cristalino $10Dq$. La separación energética entre los orbitales $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ y $a_{1g}(d_{z^2})$ se define como $\delta_1 = 4Ds + 5Dt$. Su signo dependerá del tipo de distorsión tetragonal. La distorsión puede ser en forma de compresión del eje Z ($\delta_1 < 0$) o elongación ($\delta_1 > 0$) lo que implicará un mayor o menor solapamiento de los orbitales $a_{1g}(d_{z^2})$ con los orbitales de los ligandos (orbitales $\text{O}(2p)$ en el caso del TiO_2), por lo que son especialmente sensibles a las distorsiones tetragonales. La separación entre los orbitales de simetría $b_{2g}(d_{xy})$ y $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ se define como $\delta_2 = 3Ds - 5Dt$ y corresponden a

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

orbitales que apuntan a posiciones intermedias entre átomos de oxígeno. El signo generalmente dependerá de los valores Ds y Dt , aunque en TiO₂ sigue la misma tendencia que δ_1 , de forma que bajo una elongación del eje Z el parámetro $\delta_2 > 0$, lo que significa que los orbitales $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ son de menor energía que los orbitales $b_{2g}(d_{xy})$, como se muestra en el esquema de la Figura 3.14 c). De esta forma, en la fase rutilo del TiO₂, la elongación del eje Z da lugar a parámetros δ_1 y δ_2 con valores positivos. Sin embargo, para simplificar el estudio realizado consideraremos los parámetros δ_1 y δ_2 en su valor absoluto.

Tabla 3.5: Campo cristalino - Posiciones energéticas asociadas a los orbitales d bajo distorsión tetragonal en función de los parámetros D [113].

	Energía en términos D	Orbital
b_{1g}	$6Dq + 2Ds - 1Dt$	$d_{x^2-y^2}$
a_{1g}	$6Dq - 2Ds - 6Dt$	d_{z^2}
b_{2g}	$-4Dq + 2Ds - 1Dt$	d_{xy}
e_g	$-4Dq - 1Ds + 4Dt$	d_{xz}, d_{yz}

El espectro XAS del borde L_{2,3} del Ti está originado por transiciones electrónicas que modifican la configuración electrónica de la forma $2p^6 3d^0 \rightarrow 2p^5 3d^1$. Está formado por dos regiones que corresponden a los bordes L₃, de menor energía, y L₂, de mayor energía. La separación del borde L₃–L₂ se debe a la interacción spin-órbita de los estados finales del orbital $2p$ dando lugar al borde L₃ cuando el electrón excitado procede de un estado $2p_{3/2}$ y L₂ cuando el electrón procede de un estado $2p_{1/2}$.

En la Figura 3.15 a) se muestran los espectros XAS, obtenidos experimentalmente, que corresponden al borde Ti(2p) L_{2,3} para las distintas muestras estudiadas. En la Figura 3.15 a) también se han marcado las regiones correspondientes a los bordes L₃ y L₂. El borde Ti(2p) L₃ del TiO₂ se sitúa en la región del espectro comprendida entre 456,4 y 461,5 eV. Como se puede observar en la Figura 3.15 a), está precedido por dos máximos de baja intensidad y muy definidos entre 455 y 456,5 eV, asociados a transiciones prohibidas por el acoplamiento spin-órbita y que son permitidas debido a interacciones multipolo $2p - 3d$ [169]. A mayores energías se observa una banda de absorción muy estrecha, situada en torno a 457 eV, que domina en intensidad todo el espectro XAS, y una región con dos contribuciones de menor intensidad con un máximo en torno a 460 eV y un hombro a menor energía, en torno a 459 eV, que caracteriza la

forma del espectro XAS del borde de absorción L_3 de la fase rutilo del TiO_2 . El borde L_2 , entre 461,2 y 468 eV, está compuesto por dos máximos en torno a 462,6 eV y 465 eV. Las contribuciones del borde L_2 son, en general, de mayor anchura que las observadas en el borde L_3 debido a los efectos de decaimiento Auger o dispersión vibracional [113].

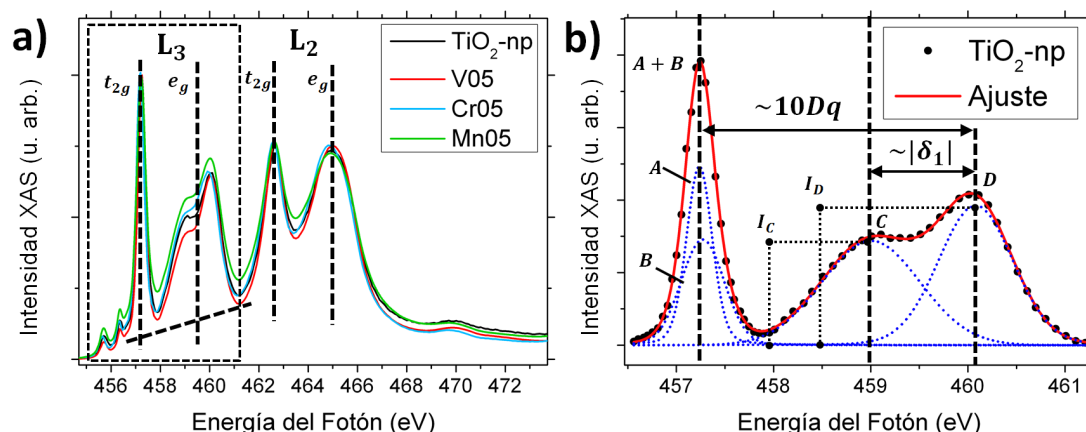


Figura 3.15: a) Espectro XAS del borde $L_{2,3}$ del Titanio para la muestra de TiO_2 -np y dopados V05, Cr05 y Mn05; b) Región del borde L_3 de TiO_2 -np y deconvolución.

El desdoblamiento de los bordes L_2 y L_3 que se observa en la Figura 3.15 a) se debe a distorsiones originadas por la simetría de los enlaces de los orbitales $3d$, por lo que bajo una simetría O_h , se puede asociar este desdoblamiento al triplete t_{2g} y el doblete e_g de mayor energía. Sin embargo, en el borde L_3 (marcado con un cuadrado con línea discontinua en la Figura 3.15 a)) se observa que la banda de absorción asociada a los orbitales e_g , en torno a 459 eV, está parcialmente desdoblada. Este desdoblamiento puede ser debido a la reducción de simetría de los octaedros que componen la fase rutilo, que como hemos dicho anteriormente, en el caso más sencillo se puede asociar a un efecto de la distorsión tetragonal (D_{4h}) a lo largo del eje Z , dando lugar a la separación de los orbitales e_g en dos orbitales de simetría a_{1g} y b_{1g} .

Por lo tanto, a partir de los espectros XAS del borde $L_{2,3}$ del Titanio es posible obtener información de las pequeñas modificaciones en la estructura cristalina del rutilo generadas por la presencia del dopante. Estudiaremos los efectos del dopante en el campo cristalino y distorsiones del Ti ajustando el borde L_3 a cuatro curvas de tipo Gauss-Lorentz (G-L) que hemos identificado como A , B , C y D en la región comprendida entre 456,5 y 461,5 eV, como se observa en la Figura 3.15 b), donde además se

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

puede comprobar el alto grado de correlación entre los datos experimentales y el ajuste realizado para el borde L₃ de la muestra TiO₂-np. En la Tabla 3.6 se encuentra la lista con los resultados obtenidos a partir de los ajustes G-L del borde Ti(2p) L₃ para las muestras de TiO₂-np y TiO₂ dopadas con V, Cr y Mn. Dada la pequeña separación que existe entre las bandas G-L A y B ($\sim |\delta_2|$), la energía asociada se ha indicado como E_{A+B} y corresponde al valor máximo de esta contribución en el espectro.

Tabla 3.6: Deconvolución Ti(2p) L₃ - Parámetros obtenidos a partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS del borde L₃ del Titanio.

	TiO ₂ -np	V05	Cr05	Mn05
$E_D - E_C$ (eV) $\sim \delta_1 $	1,08	1,06	1,04	1,09
$E_D - E_{A+B}$ (eV) $\sim 10Dq$	2,84	2,84	2,82	2,86
I_D/I_C	1,34	1,53	1,29	1,31

Se puede comprobar que los cambios en los parámetros que definen los bordes L₃ del Ti son relativamente pequeños. En estas condiciones compararemos las diferencias entre las muestras dopadas de TiO₂ (V05, Cr05 y Mn05) respecto de TiO₂-np apoyándonos en los resultados experimentales previos para obtener el máximo de información a partir de ellos.

Por un lado, el parámetro δ_1 , siguiendo el esquema de la Figura 3.14 c), aporta información del grado de distorsión tetragonal en los octaedros TiO₆ del rutilo. Sus variaciones en función del dopante se pueden estimar a partir de la diferencia entre los centros de las bandas de absorción $E_D - E_C$ de los espectros del borde Ti L₃, y su intensidad relativa I_D/I_C nos indica, según la regla de oro de Fermi, la probabilidad de la transición de electrones 2p a los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$, asociado a los máximos de intensidad I_C e I_D respectivamente [162]. Por otro lado, las variaciones asociadas a la energía del desdoblamiento debido al campo cristalino, definido por el parámetro $10Dq$, se pueden deducir comparando la diferencia de energías $E_D - E_{A+B}$ entre las muestras.

La posición del triplete t_{2g} asociado a la simetría O_h se identifica mediante el pico estrecho que domina el espectro XAS, en la región del borde L₃ de la Figura 3.15 b) identificado como E_{A+B} . En el TiO₂ es difícil resolver el desdoblamiento de los niveles t_{2g} ya que las transiciones $2p^6 3d^0 \rightarrow 2p^5 3d^1$ a los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} son prácticamente equivalentes dando lugar una separación muy pequeña. Sin embargo, a

partir del ajuste G-L es necesario introducir al menos dos contribuciones para reproducir adecuadamente esta región, comprendida entre 456,5 y 458 eV, como se puede observar en la Figura 3.15 b). Las intensidades relativas y centros calculados de A y B concuerdan con una distorsión tetragonal debida a una elongación del eje Z ($\delta_2 > 0$), como se espera para la fase rutilo del TiO_2 . En ese caso las transiciones al doblete e_g , de menor energía, son más probables que las transiciones al nivel b_{2g} . De esta forma, la contribución de menor energía (E_A) es de mayor intensidad que la contribución situada a mayor energía (E_B), como se observa en la Figura 3.15 b).

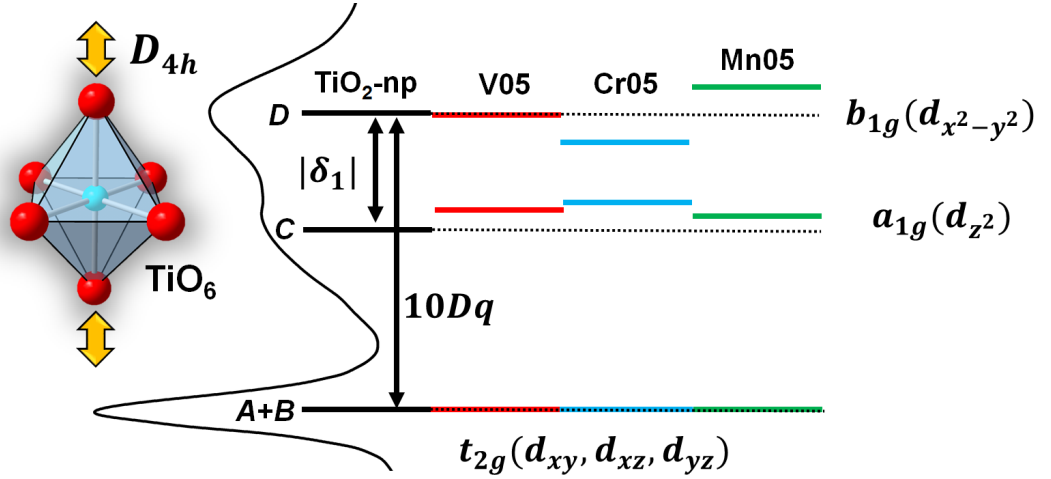


Figura 3.16: Esquema representativo del efecto de los dopantes (V, Cr y Mn) en las características del borde de absorción $\text{Ti}(2p) L_3$ obtenidos a partir de los resultados experimentales.

La Figura 3.16 corresponde a una representación magnificada de los cambios inducidos por los dopantes en la forma del borde $\text{Ti } L_3$ que se ha obtenido a partir de los resultados de la deconvolución G-L (Tabla 3.6). En la muestra V05 se observa que la diferencia $E_D - E_C$ ($\sim |\delta_1|$) disminuye respecto de $\text{TiO}_2\text{-np}$, lo que sugiere una disminución del grado de distorsión tetragonal D_{4h} en las muestras dopadas con V. El incremento de la relación I_D/I_C frente al resto de muestras dopadas indica diferencias en el grado de solapamiento de los orbitales $\text{Ti}(3d_{z^2})$ con los $\text{O}(2p)$ enlazados. Por otro lado, la diferencia $E_D - E_{A+B}$ ($10Dq$) es muy próxima al valor de $\text{TiO}_2\text{-np}$, lo que sugiere pocas variaciones en el desdoblamiento debido al campo cristalino.

En la muestra Cr05 se observa que la diferencia $E_D - E_C$ ($\sim |\delta_1|$) es menor que en el resto de muestras, acompañada con una reducción de la relación I_D/I_C , adquiriendo el valor más bajo frente al resto de muestras dopadas y sin dopar. Estas muestras

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

también son las que presentan una menor separación $E_C - E_{A+B}$ lo que puede sugerir un menor desdoblamiento debido al campo cristalino $10Dq$ en comparación con al resto de muestras dopadas.

Las muestras Mn05 se caracterizan por tener la mayor diferencia $E_D - E_C$ ($\sim |\delta_1|$) respecto de TiO₂-np y el resto de muestras observadas, asociado a un incremento de la distorsión tetragonal. La relación I_D/I_C es ligeramente menor a la muestra sin dopar. Esta muestra presenta una diferencia $E_D - E_{A+B}$ mayor al resto, por lo que podría indicar un incremento del desdoblamiento debido al campo cristalino $10Dq$ tras el dopado con Mn.

3.3.2.2. Borde de absorción M(2p) L_{2,3} (M = V, Cr)

En esta sección se pretende obtener información directa sobre el tipo de coordinación que pueden presentar los iones incorporados en la red del TiO₂ (rutilo) y su estado de oxidación. En las Figuras 3.17 a) y b) están representados los espectros XAS correspondientes a los bordes de absorción L_{2,3} del Vanadio y Cromo, respectivamente, obtenidos a partir de las muestras de TiO₂ dopadas con estos elementos. En este caso, debido a que el sistema empleado sólo podía trabajar con radiación monocromática de hasta un máximo de 600 eV, no fue posible obtener el espectro de absorción L_{2,3} del Manganeso, que se encuentra entre 635 y 660 eV [170].

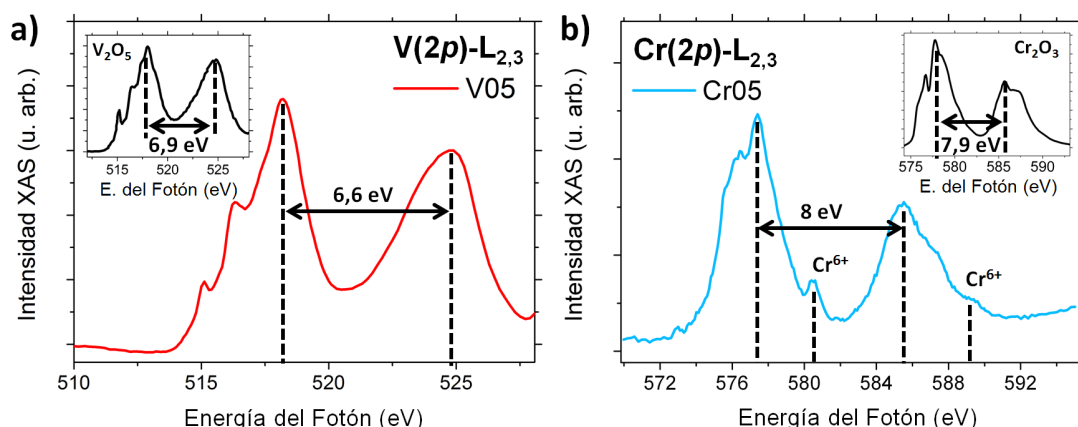


Figura 3.17: Espectros XAS de los bordes de absorción a) V(2p) L_{2,3} obtenido a partir de la muestra V05, y b) Cr(2p) L_{2,3} obtenido a partir de la muestra Cr05. En el recuadro de a) se muestra el borde V L_{2,3} de V₂O₅ recogido de [171] y en el recuadro de b) se muestra el borde Cr L_{2,3} de una muestra de polvo comercial de Cr₂O₃.

El borde de absorción $L_{2,3}$ del Vanadio obtenido experimentalmente se encuentra representado en la Figura 3.17 a). El espectro presenta características similares al borde $V L_{2,3}$ del V_2O_5 (recuadro de la Figura 3.17 a), reproducido a partir de [171]), en el que el ion V^{5+} se encuentra coordinado con cinco átomos de oxígeno formando una estructura piramidal de base cuadrada [171]. Sin embargo, la separación que existe entre los máximos L_2 y L_3 (6,6 eV) es ligeramente menor a la esperada para V_2O_5 , de ~ 7 eV [171]. Esto podría indicarnos que existe un estado de oxidación mixto, siendo el que más se ajusta espectralmente el correspondiente al estado de oxidación V^{4+} , con una separación del borde L_2-L_3 de aproximadamente 6 eV y cuyo óxido asociado (VO_2) tiene, además, la misma estructura cristalina que el TiO_2 [172].

En cuanto al borde de absorción $Cr L_{2,3}$ de la Figura 3.17 b), se observa que posee características del estado de oxidación Cr^{3+} con importantes distorsiones, como se puede comprobar a partir del recuadro de Figura 3.17 b) donde se muestra el espectro $Cr L_{2,3}$ de una muestra de polvo de Cr_2O_3 comercial como referencia. En ambas figuras se ha indicado la separación entre los máximos de los bordes L_3-L_2 siendo de aproximadamente 7,9 eV para la muestra de referencia de Cr_2O_3 y ligeramente mayor (8,0 eV) para la muestra de TiO_2 dopado con Cromo. Pese a que el Cr se sitúa en posiciones octaédricas dentro de la red cristalina del Cr_2O_3 , las diferencias que se observan entre los espectros de absorción experimentales nos indican cambios importantes en el entorno cristalino del Cr^{3+} debido a que se encuentran incorporados dentro de una red de TiO_2 (rutilo). También se observan contribuciones muy definidas, que se encuentran marcadas en la Figura 3.17 b) en torno a 580,5 eV en el borde L_3 y 589 eV en el borde L_2 , que se pueden relacionar con la presencia de iones Cr^{6+} [173].

3.3.2.3. Borde de absorción $O(1s)$ K de nanopartículas de TiO_2 (rutilo) dopadas con V, Cr y Mn

En el rutilo cada átomo de oxígeno se encuentra coordinado con tres átomos de Ti con geometría triangular planar. Cuando un electrón es excitado desde un nivel $O(1s)$, este puede ocupar ciertos orbitales moleculares que se encuentren vacíos. Las reglas de selección sólo permiten transiciones electrónicas entre estados $O(1s) \rightarrow O(2p)$. En compuestos puramente iónicos los orbitales $2p$ del oxígeno se encuentran completamente llenos, sin embargo, en óxidos compuestos por metales de transición como el TiO_2 , los orbitales $4s$, $4p$ y $3d$ del metal forman enlaces híbridos con los orbitales $2p$ del oxígeno

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

que pueden ser ocupados por electrones excitados con suficiente energía formando así el borde de absorción O(1s) K.

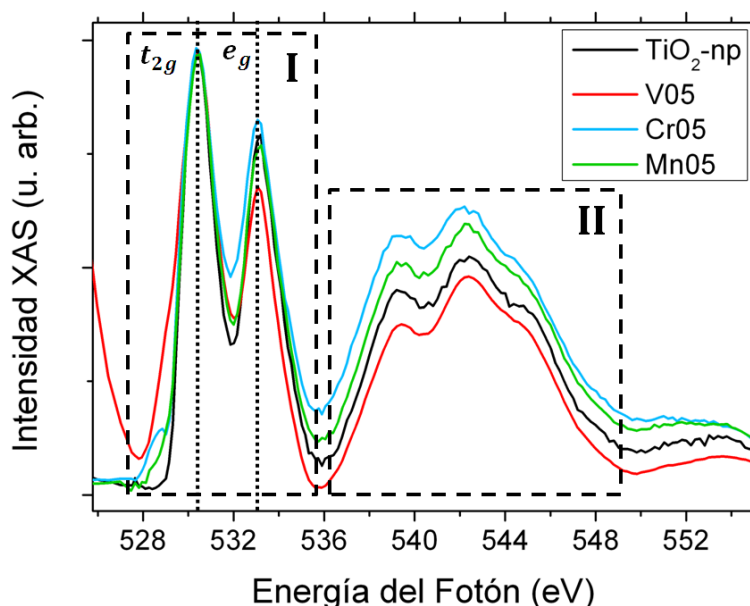


Figura 3.18: Espectros XAS experimentales correspondientes al borde de absorción K del oxígeno para muestras de TiO_2 puro y dopadas V05, Cr05 y Mn05.

El espectro del borde de absorción O(1s) K del TiO_2 está compuesto por dos regiones bien diferenciadas, como se observa en la Figura 3.18 donde están representados los espectros XAS de las muestras de TiO_2 puro y dopadas V05, Cr05 y Mn05. En la región I de menor energía, comprendida entre 528,5 y 536 eV, se encuentran dos bandas de absorción bien definidas localizadas en torno a 530,3 y 533 eV. En la región II, a mayores energías, se pueden observar tres contribuciones de más anchura con un máximo localizado en torno a 542 eV y dos hombros, el de menor energía en torno a 539,2 y el de mayor energía en torno a 544,6 eV formando así el espectro O(1s) K característico de la fase rutilo del TiO_2 . En óxidos de metales de transición se pueden relacionar tanto la posición relativa como la relación de intensidades de estas bandas con el grado de hibridación entre los estados de la BV y la BC y son especialmente sensibles al número de coordinación y la estructura cristalina. En 1993 de Groot *et al.* [174] demostraron a partir de cálculos teóricos empleando modelos de una sola partícula que el borde de absorción K del oxígeno es una buena aproximación de la

proyección de la densidad de estados vacíos $O(2p)$, aportando información sobre la banda de conducción (BC) del TiO_2 .

Los iones de Ti^{4+} del TiO_2 , cuya configuración electrónica se caracteriza por tener los orbitales d inicialmente desocupados en su estado fundamental, forman niveles híbridos con los oxígenos enlazados dando lugar a las bandas de absorción de menor energía que se observan en la región I de la Figura 3.18. Estas bandas se deben a orbitales híbridos $O(2p)-Ti(t_{2g})$ y $O(2sp^2)-Ti(e_g)$ [40] que se pueden observar como dos bandas estrechas localizadas en torno a 530,3 y 533 eV, respectivamente, y que en principio tendrían una relación directa con el desdoblamiento de orbitales d debida al efecto del campo cristalino Dq . Las bandas de absorción de mayores energías que se observan en la región II del espectro XAS del borde $O(1s)$ K se pueden asociar a transiciones que involucran orbitales híbridos $O(2p)-Ti(4sp)$ [175, 176].

De forma análoga al análisis del borde de absorción $Ti(2p)$ $L_{2,3}$ realizado en el Apartado 3.3.2.1, también estudiaremos la influencia de los dopantes por medio de una serie de ajustes G-L de los espectros XAS del borde $O(1s)$ K obtenidos experimentalmente, representados en la Figura 3.19. En primer lugar, observamos que para reproducir los espectros XAS satisfactoriamente es necesario introducir como mínimo cuatro bandas G-L en la región I del espectro que se pueden identificar como dos bandas de absorción bien definidas e intensas (A y B) y dos contribuciones de menor intensidad (A^* y B^* , sombreadas en color naranja en la Figura 3.19) situadas a energías mayores. Por otro lado, es suficiente con tres bandas (C , D y E) G-L para reproducir la región II. Otras contribuciones (F) pueden aparecer como producto de la hibridación de orbitales $O(2p)$ con los correspondientes orbitales $3d$, $4s$ y $4p$ de los átomos dopantes, por lo que es necesario tener en cuenta esta posibilidad durante el análisis de los espectros de absorción K del oxígeno.

En la Figura 3.19 a) se muestra el espectro del borde de absorción $O(1s)$ K y su correspondiente deconvolución para la muestra sin dopar TiO_2 -np. Las posiciones de los máximos de las curvas G-L calculadas se encuentran ordenados en la Tabla 3.7. Las bandas A^* y B^* se encuentran desplazadas a mayores energías respecto de A y B , aproximadamente 1 eV.

En la muestra dopada con Vanadio (Figura 3.19 b)), se observan dos contribuciones además de las descritas anteriormente. La primera se encuentra a bajas energías (~ 525 eV) que es debido a la proximidad del borde de absorción L_2 del Vanadio, que solapa

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

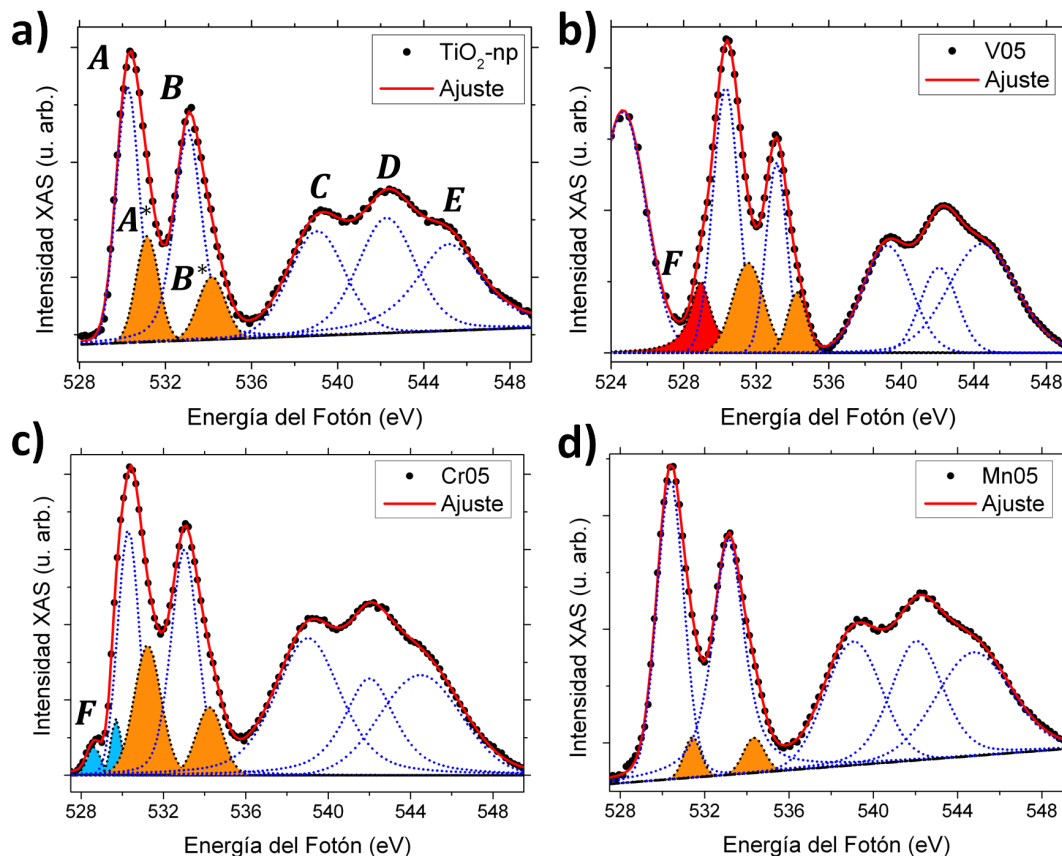


Figura 3.19: Resultados de la deconvolución Gauss-Lorentz de los espectros de absorción O(1s) K para las muestras de a) TiO₂-np, b) V05, c) Cr05 y d) Mn05.

parcialmente con el umbral inferior del espectro O(1s) K. La segunda contribución que se observa, identificada con la letra *F* y sombreada en color rojo en la Figura 3.19 b), se encuentra centrada en 528,93 eV en la región de bajas energías asociadas a la banda t_{2g} del borde de absorción O(1s) K.

En la muestra dopada con Cromo, representada en la Figura 3.19 c), también se observan contribuciones *F* en torno a la región de menores energías del borde O(1s) K que se han sombreado en color azul. La de menor energía se encuentra parcialmente fuera del borde O(1s) K del TiO₂ en 528,6 eV y la de mayor energía solapa ligeramente con la banda asociada a los orbitales t_{2g} en 529,7 eV.

En la muestra dopada con Manganeso, representada en la Figura 3.19 d) no se observan contribuciones diferentes a las introducidas en las muestras sin dopar. Además,

Tabla 3.7: Deconvolución G-L O(1s) K - Posiciones de los máximos de deconvolución G-L de los espectros experimentales del borde O(1s) K de muestras de TiO₂ puro y dopado V05, Cr05 y Mn05.

	TiO ₂ -np	V05	Cr05	Mn05
<i>F</i> (eV)		528,93	528,61	
<i>A</i> (eV)	530,24	530,31	530,29	530,37
<i>A*</i> (eV)	531,16	531,56	531,22	531,41
<i>B</i> (eV)	533,04	533,12	533,01	533,13
<i>B*</i> (eV)	534,15	534,24	534,23	534,33
<i>C</i> (eV)	539,04	539,23	539,02	539,05
<i>D</i> (eV)	542,27	542,07	542,01	542,05
<i>E</i> (eV)	545,16	544,46	544,48	544,76

la intensidad relativa de las bandas A^* y B^* , en este caso, es mucho menor que en el resto de muestras.

La relación de intensidades I_{A^*}/I_A calculada a partir del borde O(1s) K ha dado valores de 0,53 para la muestra sin dopar, 0,29 para V05, 0,13 para Mn05 y 0,53 para Cr05. Esto podría dar información relativa al tipo de defectos generados por la incorporación de dopantes [177].

3.3.3. Discusión

• Estado de oxidación de dopantes

A partir del espectro XPS de los estados V(3p) se determinó un posible estado de oxidación mixto V⁵⁺ y V⁴⁺ acompañados de una disminución de defectos Ti³⁺, observado a partir de los espectros correspondientes a estados Ti(2p_{3/2}). La presencia de V con estados de oxidación V⁴⁺ (o menores) puede estar relacionado con los estados localizados a 1,2 – 1,3 eV por debajo del E_F, ya que los iones V⁵⁺ tienen los orbitales *d* desocupados. En V₂O₅ la deficiencia de oxígeno puede dar lugar a defectos V⁴⁺ que suelen ir acompañados de un satélite de menor energía separado unos 10,3 eV [178] que no ha sido identificado en el espectro XPS de la BV, por lo que se puede descartar la segregación de V₂O₅ en la muestra V05. En nuestro caso se trata más probablemente de defectos V⁴⁺ superficiales incorporados en la red de TiO₂. La presencia de estados desocupados próximos a la BC en las muestras dopadas con V puede estar relacionado

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

con la banda F observada a partir de la deconvolución G-L del espectro XAS O(1s) K de la muestra V05, cuyo origen puede deberse a estados híbridos V(3d)–O(2p). Sin embargo, la forma característica de los espectros XAS V(2p) L_{2,3} sugieren un estado de oxidación V⁵⁺ [171], por lo que la mayor sensibilidad superficial de XPS frente a XAS puede indicar que los iones V⁴⁺ se encuentran probablemente en la superficie de las partículas.

La baja conductividad de las muestras dopadas con Cr impidieron estabilizar la señal XPS debido a los efectos de carga superficial. Sin embargo, mediante XAS ha sido posible identificar la presencia de Cr con un estado de oxidación predominante Cr³⁺. En el espectro XAS del borde Cr L_{2,3} también se observan contribuciones débiles asociadas a la presencia de Cr⁶⁺ [173]. Los iones Cr⁶⁺, cuyos orbitales d se encuentran completamente vacíos, pueden estar relacionados con la contribución F de menor energía (528,6 eV) obtenida a partir de la deconvolución G-L del espectro O(1s) K de la muestra Cr05, mientras que la contribución F a mayor energía (529,7 eV) puede ser debida a estados desocupados asociados a Cr³⁺ [179]. La baja conductividad observada puede estar relacionada con este incremento de los estados vacíos próximos a la BC en presencia de Cr⁶⁺. Estos defectos podrían dar lugar a una superficie altamente reactiva para aplicaciones fotocatalíticas [180].

La presencia de iones Mn²⁺ puede generar una importante descompensación de carga que dé lugar a la formación de V_O, lo que puede ocasionar un desplazamiento del E_F hacia la BV como así se observa en los espectros XPS. La baja concentración de defectos de Ti³⁺ observada en los espectros XPS de las muestras Mn05 puede indicar que los átomos de Mn próximos a las V_O tienden a atrapar con mayor facilidad los electrones impidiendo su localización en los orbitales 3d del Ti, creando a su vez importantes distorsiones estructurales como sugieren Xia *et al.* [37]. Como se ha mencionado previamente, los resultados de XPS de los estados Mn(3p) no son determinantes para conocer el estado de oxidación del Mn en TiO₂. En los espectros de absorción del borde K del oxígeno obtenidos mediante TFY por Kurmaev *et al.* [181] se observa que la intensidad XAS en energías por debajo de 533 eV es muy reducida para el MnO en comparación con el resto de óxidos de manganeso. El mismo resultado se puede observar en las investigaciones de Kurata *et al.* [182, 183] donde se comparan espectros EELS experimentales de diversos óxidos de manganeso (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ y MnO₂) y óxidos compuestos por otros metales de transición, entre ellos el TiO₂. De

esta forma, el MnO no muestra contribuciones que puedan solapar con las bandas asociadas a los orbitales t_{2g} (~ 530 eV) y e_g (~ 533 eV) en el espectro O(1s) K del TiO₂. Esto justifica que no se hayan identificado bandas adicionales (F) en la deconvolución G-L del borde O(1s) K de las muestras Mn05 que se puedan asociar a óxidos de Mn con estados de oxidación mayores a 2+. Por medio de XPS se identificó la presencia de Mn en las nanopartículas que sugerían un estado de oxidación alto (4+), basándonos en las posiciones energéticas obtenidas por Nelson *et al.* [166] en diversos compuestos con iones Mn. Sin embargo, mediante XAS no se han observado contribuciones que puedan asociarse a Mn³⁺ o Mn⁴⁺, lo que nos indica que no hay indicios de segregación de óxidos de manganeso en las nanopartículas y el estado de oxidación más probable es Mn²⁺, confirmando así los resultados obtenidos mediante CL.

• Efecto de los dopantes en el campo cristalino del Ti

Varios autores asocian el desdoblamiento de los bordes Ti(2p) L₃ y L₂ se debe al efecto producido por el campo cristalino [162, 167, 168, 169, 184]. Experimentalmente se estima que el parámetro $10Dq$ para iones Ti⁴⁺ se encuentra en torno 1,8 – 3 eV [169, 174] dependiendo del entorno cristalino y el método para obtenerlo experimentalmente. Para TiO₂, el parámetro $10Dq$ se encuentra en torno a 2,8 eV [174], valor que se encuentra próximo a los valores calculados $E_D - E_{A+B}$ a partir de la deconvolución G-L. De esta forma, a partir de los resultados de los bordes de absorción Ti(2p) L_{2,3} se ha obtenido información relativa a los efectos en el campo cristalino y en las distorsiones tetragonales de los iones de Ti en presencia de dopantes. Se observa que la influencia del V en el campo cristalino es reducida en comparación con el Cr, que lo disminuye mientras que el Mn lo incrementa. En el caso del V se ha observado que su estado de oxidación puede ser una mezcla V⁵⁺ y V⁴⁺, cuyos radios iónicos son de 0,68 y 0,72 Å respectivamente [80]. En ambos casos darían lugar a una relajación de la red expandiendo ligeramente las distancias interatómicas Ti–O, lo que implicaría una reducción del campo cristalino (Dq) de los iones Ti⁴⁺ ya que la dependencia del Dq en función la distancia metal–oxígeno (R) es de tipo $Dq \sim R^{-5}$ [185], contrario a lo que se observa mediante los bordes Ti L_{2,3} y O K. Por lo que es probable que la relajación se compense mediante la presencia de otros defectos como intersticiales de Ti³⁺ o incluso intersticiales de V⁵⁺, de menor radio iónico. La baja concentración de iones Ti³⁺ observada mediante XPS y CL podría deberse a que, en este caso, se produzca una

3. Nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo dopadas con metales de transición

transferencia de carga entre iones V⁵⁺ a Ti³⁺ en superficie. En cuanto a la distorsión tetragonal en las muestras dopadas con Vanadio, se observa que es ligeramente menor que en TiO₂ sin dopar. Esto puede ser debido a que el ion V⁵⁺ tiende a formar enlaces con simetría piramidal de base cuadrada, que en TiO₂ dan lugar a octaedros con un eje *Z* de mayor elongación [171]. Estas distorsiones locales podrían influir principalmente en la distorsión tetragonal de los iones de Ti⁴⁺, como también se observa a partir de la relación I_D/I_C , con un valor significativamente superior al resto de muestras dopadas, indicando una menor probabilidad de transición a orbitales d_{z^2} en comparación con TiO₂ (rutilo).

En las muestras dopadas con Cr también se observa una menor distorsión tetragonal además de una reducción del desdoblamiento debido al campo cristalino $10Dq$. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que los resultados de CL y XAS apuntan a una incorporación del Cr en posiciones octaédricas. De esta forma, la alta simetría adquirida por los iones de Cr³⁺ podría tener un efecto en la red de rutilo en forma de una reducción de las distorsiones tetragonales de octaedros TiO₆ vecinos, haciéndose visible en el borde Ti L_{2,3}. Esto también puede estar relacionado con la reducción de las intensidades relativas de los orbitales e_g (I_D/I_C) implicando una mayor simetría de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , como se podría esperar para una reducción de la distorsión tetragonal. Sin embargo, en el borde Ti L_{2,3} de TiO₂ con deficiencia de oxígeno se puede observar una influencia similar que se puede atribuir a la presencia de Ti³⁺ [167], por lo que tampoco se puede descartar esta posibilidad. Esto podría explicar la disminución del Dq debido a una relajación de la red cristalina provocada por la deficiencia de oxígeno.

En las muestras dopadas con Mn se observa un incremento del $10Dq$ y de la distorsión tetragonal. El borde Ti(2p) L_{2,3} está relacionado con la coordinación de los enlaces Ti–O y, en consecuencia, con sus distancias interatómicas. Saponjic *et al.* [160] observaron que los enlaces Mn–O en TiO₂ (anatasa) dopado con Mn²⁺ son, en promedio, 0,1 – 0,14 Å mayores que los enlaces Ti–O. Este valor es ligeramente menor que los 2,2 Å asociados a la distancia Mn–O en MnO (estructura cúbica) [186]. Esto podría justificar el incremento del desdoblamiento debido al campo cristalino debido a una contracción de los enlaces Ti–O de la red [185] provocado por la sustitución de iones Mn²⁺ por Ti⁴⁺. Esto daría lugar a importantes distorsiones en los octaedros vecinos, como así reflejan los resultados de la deconvolución G-L. Sin embargo,

según la base de datos de Shannon [80] los radios iónicos de Ti^{3+} (0,87 Å) y Mn^{2+} (0,97 – 0,81 Å) son muy parecidos, por lo que es probable que los iones Mn^{2+} también ocupen el lugar de iones Ti^{3+} . Esto justificaría la menor relación $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ observada por XPS en estas muestras.

• Efecto de los dopantes en el borde de absorción O(1s) K del TiO_2

Para la deconvolución G-L del borde de absorción O(1s) K ha sido necesario incluir dos bandas G-L para reproducir las contribuciones de los orbitales t_{2g} (A y A^*) y otras dos para los e_g (B y B^*). En todos los casos se obtienen bandas (A^* y B^*) separadas aproximadamente 1 eV por encima de las bandas dominantes (A y B). La aparición de estas contribuciones, en concreto la correspondiente a la línea A^* , puede ser debido a la presencia de Ti^{3+} , también confirmada mediante XPS, o defectos de oxígeno relacionados con la presencia de Ti^{3+} . En el estudio realizado por Yoshiya *et al.* [187] se observó que el umbral inferior del borde de absorción K del oxígeno se desplaza hacia energías mayores a medida que se reduce el estado de oxidación del Ti, en concreto, para Ti_2O_3 el desplazamiento observado experimentalmente es también de aproximadamente 1 eV hacia energías mayores. De acuerdo a nuestros resultados, la contribución de la línea A^* es mayor en la muestra sin dopar que en las muestras dopadas con V05 y Mn05, siendo especialmente reducidas en Mn05, siguiendo un comportamiento similar al observado para Ti^{3+} en XPS.

Muller *et al.* [177] observaron el efecto local de las vacantes de oxígeno (V_O) analizando el borde O(1s) K sobre una muestra de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ empleando la técnica de EELS, cuyo principio físico es el mismo que XAS. El efecto se observó con concentraciones de V_O entre $\sim 1 - 5\%$. Las V_O generan estados de naturaleza $\text{Ti}(3d)$ con los átomos de Ti próximos, que en los casos V_O^{1+} y V_O^{2+} pueden generar estados vacíos que solapan con la BC [188]. De esta forma, los átomos de Ti próximos a una V_O podrían estar relacionados con la formación de las bandas A^* y B^* como resultado de la hibridación de los estados $\text{Ti}(3d)-\text{O}(2p)$. Se ha observado que la relación de intensidades I_{A^*}/I_A da valores similares a la relación $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ obtenida a partir de los espectros XPS.

3.4. Conclusiones

Mediante el método de síntesis “*Liquid Mix*” se han obtenido nanopartículas de TiO₂ sin dopar y dopadas con V, Cr y Mn en fase rutilo con alto grado de cristalinidad y alto contenido de dopante, permitiendo controlar la concentración entre 5 y 10 % cat. confirmadas mediante EDS.

Mediante la espectroscopía Raman se ha observado que los dopantes incorporados pueden influir en las constantes de fuerzas modificando ligeramente las frecuencias Raman características. Las distorsiones de la red y defectos iónicos incrementan la intensidad de vibraciones en torno a 120, 700 y 810 cm⁻¹ que podrían deberse a dispersiones Raman de segundo orden que en TiO₂ masivo son dispersiones débiles o incluso prohibidas.

Los resultados de CL, XPS indican que las muestras de nanopartículas de TiO₂ puro tienen un alto contenido de Ti³⁺ y su banda característica de CL en el IR (1,52 eV) es muy sensible a la incorporación de dopantes. Combinando estas técnicas con XAS se ha conseguido determinar que los estados de oxidación de los dopantes incorporados en la red de TiO₂. Los estados de oxidación del V son V⁵⁺ y V⁴⁺, con mayor probabilidad de V⁴⁺ en superficie, como resultado de la transferencia de carga desde iones Ti³⁺ a V⁵⁺. Los resultados de CL indican que el Cr se incorpora principalmente como Cr³⁺, debido a la presencia de una emisión en 1,79 eV asociado a transiciones intraiónicas ²E–⁴A de Cr³⁺ en simetría octaédrica. Esta emisión se incrementa al aumentar el dopado con Cr a la vez que disminuyen las emisiones asociadas a Ti³⁺ (1,52 eV), lo que indica que los intersticiales de Ti³⁺ podrían estar parcialmente sustituidos por los dopantes. Mediante XAS también se observan contribuciones débiles asociadas a Cr⁶⁺, lo que puede estar relacionado con la baja conductividad que presentan estas muestras. El estado de oxidación más probable del Mn que se puede deducir a partir de los resultados de CL y XAS es Mn²⁺, lo que puede dar lugar a importantes distorsiones estructurales por su relativamente grande radio iónico. Estos defectos tienden a atrapar los electrones procedentes de V_O e impiden las recombinaciones radiativas asociadas reduciendo la señal de CL en el rango VIS. Estos dopantes influyen en la estructura electrónica del TiO₂ aproximando el nivel de Fermi hacia el borde de la BV.

Mediante el estudio los bordes de absorción Ti(2p) L_{2,3} se han estudiado los efectos de los dopantes en el campo cristalino y en las distorsiones tetragonales asociadas a

los átomos de Ti. De esta forma, la incorporación de V no introduce distorsiones muy importantes en el campo cristalino, reduciendo ligeramente la distorsión tetragonal. La incorporación de Cr^{3+} en posiciones octaédricas puede reducir las distorsiones tetragonales de los octaedros TiO_6 más próximos, mientras que los defectos de oxígeno V_O generados para mantener la neutralidad de carga pueden dar lugar a una relajación de la red que reduzca el campo cristalino asociado al Ti. En las muestras dopadas con Mn se observa un incremento significativo del campo cristalino de los iones Ti^{4+} , que puede ser debido a una ligera compresión de octaedros de TiO_6 que se encuentren próximos a iones de Mn^{2+} .

Finalmente, a partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS del borde $\text{O}(1s)$ K se ha observado que es necesario incluir bandas adicionales (A^* y B^*) en la región asociada a los orbitales t_{2g} y e_g que podrían estar relacionadas con la presencia de defectos estructurales reflejados en la DOS. El borde $\text{O}(1s)$ K podría ser sensible a las vacantes de oxígeno próximas a átomos de O y Ti debido a los estados $\text{Ti}(3d)\text{--O}(2p)$ híbridos de la BC.

3. Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con metales de transición

4

Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

El desarrollo de métodos de síntesis para obtener nanopartículas de TiO_2 ha tenido como objetivo explotar sus propiedades en catálisis, sensores de gases, optoelectrónica, industria química, almacenamiento de energía o medicina [7, 29, 189, 190]. Algunas de estas propiedades dependen de la fase en la que se obtenga el TiO_2 (rutilo, anatasa). En particular, la fase anatasa del TiO_2 en estado puro ha dado mejores resultados que la fase rutilo en test de fotocátalisis, en células fotovoltaicas [191] o como electrodos para baterías de ion Litio [192], además de ser termodinámicamente más estable cuando sus dimensiones son muy reducidas [52, 53].

Recientemente se ha demostrado que la fase mixta anatasa/rutilo incrementa las capacidades fotocatalíticas del TiO_2 [193]. Su *et al.* [194] demostraron que una mezcla policristalina de TiO_2 con un contenido del 60 % de anatasa presentaba hasta un 50 % de incremento en la actividad fotocatalítica en comparación con las fases individuales. Sin embargo, el origen de esta mayor eficiencia sigue siendo motivo de estudio desde un punto de vista de caracterización básica y de física fundamental [10]. Además de los métodos desarrollados para poder controlar las dimensiones y el dopado del TiO_2 , es crucial poder controlar la composición de la fase cristalina durante el crecimiento. Las principales dificultades que presenta el estudio y aplicación de la fase anatasa reside en su naturaleza metaestable. La transformación de fase anatasa-rutilo (ART, del inglés *Anatase to Rutile phase Transition*) es un proceso térmico no reversible generado a partir de temperaturas por encima de los 700 °C, o incluso menores, dependiendo de las dimensiones y condiciones de crecimiento del material [7]. Es por esto, que la fase anatasa no puede ser empleada en aplicaciones que operen a alta temperatura, por ejemplo, como revestimiento de barrera ambiental para proteger materiales metálicos o cerámicos que precisan de aislamiento contra gases tóxicos o degradantes a alta

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

temperatura, lo que limita las aplicaciones de esta fase.

La estabilización de la fase anatasa a alta temperatura, evitando o dificultando el proceso ART, se considera clave para el desarrollo de la tecnología basada en recubrimientos inteligentes, fotocatalizadores o sensores de gases, debido a que algunas de estas aplicaciones operan a altas temperaturas [7, 36]. Si durante el funcionamiento del dispositivo se genera la transición de fase, algunos factores como la sensibilidad o el rendimiento del dispositivo se pueden alterar. Por esta razón, durante los últimos años se ha invertido gran esfuerzo en el control de la ART y en general, la estabilización de la fase anatasa a temperaturas por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$, con el objetivo de poder ampliar el rango de temperaturas en las que esta fase puede emplearse. Para llevar a cabo este propósito, se han desarrollado numerosas estrategias con el fin de modificar la temperatura de la ART. Se ha demostrado que el uso de diferentes dopantes como el Ce, Cu, V, Al, tierras raras, o iones sulfato, entre otros, retrasan la cinética de la transición de fase [7]. Sin embargo, en muchos casos es posible que se formen fases secundarias asociadas a los dopantes que normalmente van a reducir la eficiencia del TiO_2 , o incluso el exceso de dopantes puede precipitar en forma de óxidos como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO o MnO_2 , lo que puede favorecer la transición de fase [195]. Los procesos físicos y químicos involucrados en la ART, así como los mecanismos que provocan la inhibición o promoción de la transición de fase aún no están totalmente comprendidos [10], lo que motiva el presente trabajo de investigación.

En este Capítulo se estudian los efectos en la estructura cristalina y propiedades luminiscentes de nanopartículas de $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$) de fase anatasa en concentraciones catiónicas de dopante comprendidas entre 10 y 30 %. Se ha prestado especial atención a la promoción o inhibición de la ART inducida mediante dos métodos diferentes. Un método es la inducción térmica analizando la evolución de la fase cristalina desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$. El otro método de inducción de la ART es mediante la irradiación láser. En cada caso se ha investigado la cinética de la transformación de fase en función del tipo de dopante (Al o Fe) y cantidad incorporada en la matriz de anatasa. Los resultados obtenidos han dado lugar a la presentación de dos patentes. La primera está centrada en la síntesis de TiO_2 dopado con Al o Fe con control cuantitativo de la fase [18] y la segunda propone un método para controlar tanto la concentración como la distribución espacial de fases Anatasa/Rutilo mediante irradiación láser [17].

4.1. Composición química

Las muestras estudiadas han sido sintetizadas por el método “*Liquid Mix*”, descrito en el Apartado 2.1.1 del Capítulo 2. El proceso de calcinación de la resina se ha realizado a una temperatura de 550 °C para obtener polvo de nanopartículas de TiO₂ estabilizado en la fase anatasa en estado puro y dopado con Aluminio en concentraciones nominales de 10, 20 y 30 % cat., mientras que para obtener muestras monofásicas dopadas con Hierro (10 y 20 % cat.) se trataron a 450 °C.

Las medidas de la concentración de los diferentes elementos químicos que componen los materiales estudiados han sido realizadas por medio de análisis cuantitativo de espectros de EDX adquiridos empleando un potencial de aceleración de 15 kV en un microscopio SEM .

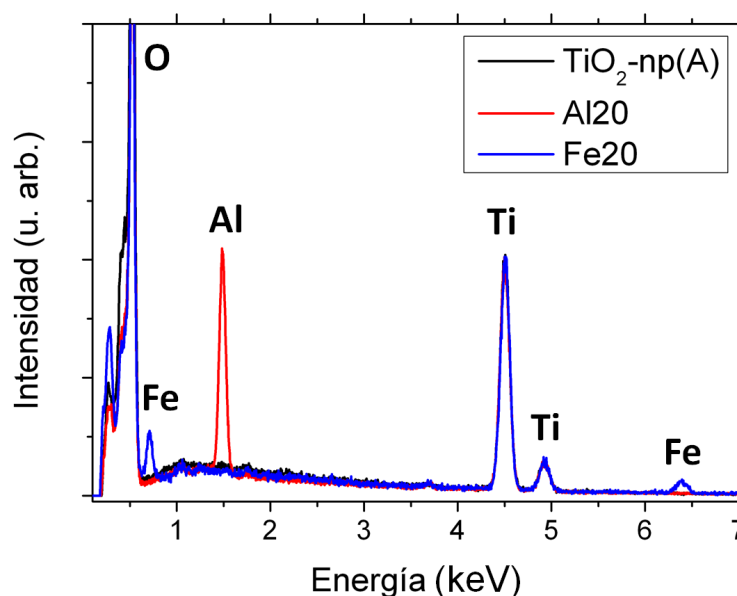


Figura 4.1: Espectros de EDX normalizados correspondientes a las muestras de nanopartículas de la fase anatasa del TiO₂ sin dopar y dopadas con un 20 % cat. de Al y Fe.

En la Figura 4.1 se representan los espectros de EDX obtenidos a partir de las muestras de nanopartículas de la fase anatasa del TiO₂ sin dopar y anatasa dopada con un un 20 % cat. de Al y Fe. Los máximos de dispersión de Rayos-X característicos de los elementos que componen estos materiales se han etiquetado en la Figura 4.1, localizadas en torno a 0,525 keV para el Oxígeno, 4,509 y 4,949 keV para el Titanio

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

(líneas $K\alpha$ y $K\beta$), 1,486 keV para el Aluminio ($K\alpha$) y 0,71, 6,399 y 7,058 keV para el Hierro (líneas $L\alpha + L\beta$, $K\alpha$ y $K\beta$). Todos los espectros se han normalizado utilizando como intensidad de referencia la que corresponde a las líneas $K\alpha$ del Ti localizado en 4,509 keV.

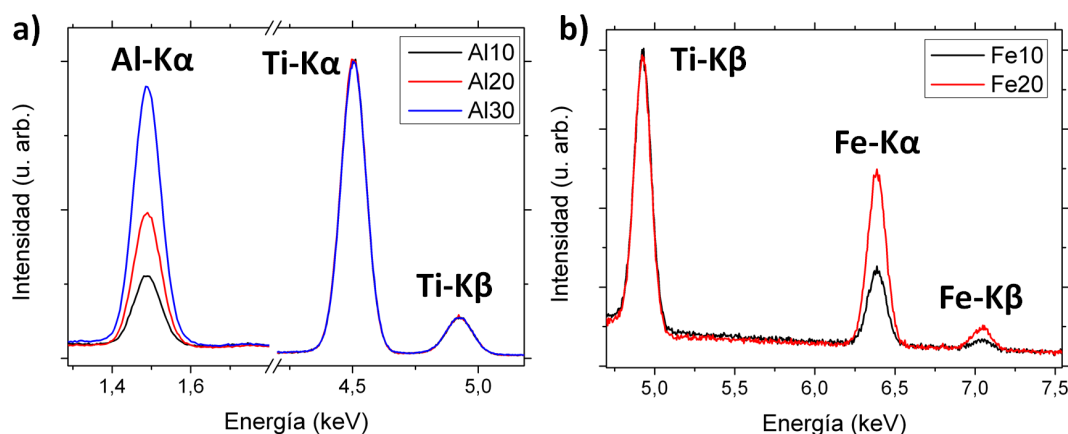


Figura 4.2: Espectros de EDX de a) región comprendida entre 1,3–1,7 keV y 4,2–5,2 keV de muestras dopadas con un 10, 20 y 30 % cat. de Al, y b) región comprendida entre 4,7 y 7,5 keV de muestras de nanopartículas dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe.

En la Figura 4.2 a) están representados los espectros de EDX de muestras de anatasa con un 10, 20 y 30 % cat. de Al. Se han ampliado las regiones comprendidas entre 1,3 y 1,7 keV, donde se encuentran las líneas $K\alpha$ características para el Al, y entre 4,2 y 5,2 keV, donde se encuentran las líneas $\text{Ti-K}\alpha$ y $\text{Ti-K}\beta$. La intensidad relativa de la señal de EDX correspondiente a $\text{Al-K}\alpha$ es mayor a medida que el contenido de Aluminio se incrementa desde 10 hasta 30 % cat. Los resultados de la concentración catiónica obtenida a partir de la cuantificación de espectros de EDX se encuentran resumidos en la Tabla 4.1, donde se puede comprobar que estos valores se encuentran próximos a las concentraciones nominales esperadas. También se ha podido comprobar adquiriendo los espectros en distintas regiones de las muestras, y analizando los mapas de EDX, que la distribución de dopantes es homogénea.

En la Figura 4.2 b) se muestran la región comprendida entre 4,7 y 7,5 keV de los espectros de EDX normalizados para muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con un 10 y un 20 % cat. de Fe donde se encuentran las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ características del Fe. De forma similar a las muestras dopadas con Al, se puede observar en la

Tabla 4.1 que los resultados de la cuantificación de Fe en las muestras confirman las concentraciones nominales esperadas.

Tabla 4.1: Concentración experimental - Resultados de la concentración cationica (%) obtenida a partir de los datos experimentales de EDX de muestras de $Ti_{1-x}M_xO_2$ ($M = Al, Fe$; $x = 0,1, 0,2$ y $0,3$).

x (%)	Al (%)	Fe (%)
10	$10,3 \pm 0,2$	$12,4 \pm 0,7$
20	$17,5 \pm 0,8$	$19,2 \pm 1,0$
30	$27,9 \pm 1,3$	

4.2. Caracterización morfológica y estructural

4.2.1. Caracterización XRD

El análisis XRD de las muestras en polvo confirman que la estructura cristalina es monofásica correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS No. 21-1272), como se muestra en los difractogramas XRD de la Figura 4.3. Los efectos de tamaño dan lugar al ensanchamiento de los máximos de difracción, indicando que las dimensiones de los dominios cristalinos son muy reducidas. La presencia accidental de fase rutilo es un problema común durante la síntesis de anatasa empleando distintos métodos de crecimiento, sin embargo, el método empleado en este trabajo permite obtener polvo de nanopartículas monofásicas con la posibilidad de controlar el contenido de dopantes. El rango de estabilidad de las disoluciones sólidas sintetizadas de $Ti_{1-x}M_xO_2$ depende del tipo de dopantes, obteniéndose hasta 30 % cat. de Al y 20 % cat. de Fe.

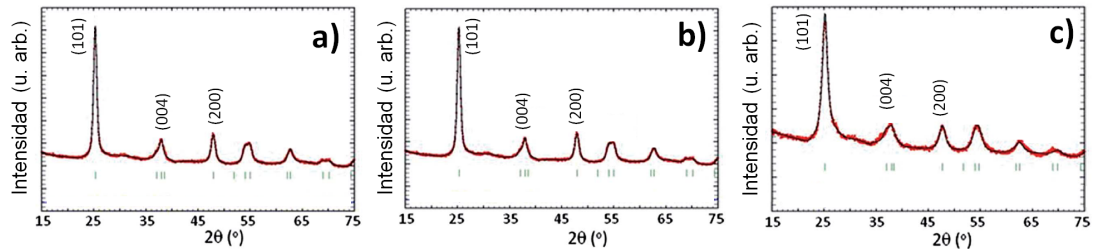


Figura 4.3: Difractogramas XRD de muestras de nanopartículas de a) anatasa pura, b) anatasa dopada con 30 % cat. de Al y c) anatasa dopada con 20 % cat. de Fe.

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

En las muestras de anatasa dopadas con Al se obtuvieron altos niveles de dopado de hasta un 30 % catiónico, debido a la alta solubilidad del aluminio en la matriz de anatasa del TiO_2 . Por otro lado, las muestras dopadas con Fe mostraban fase anatasa hasta una concentración del 20 % catiónico. Para concentraciones mayores de Fe se observaban contribuciones no despreciables de brookita, otra fase metaestable conocida del TiO_2 , y en menor medida ciertos compuestos ternarios de hierro como Fe_2TiO_5 . De acuerdo a estos resultados, en el presente trabajo de investigación se han estudiado los efectos del dopado para muestras con un 10, 20 y 30 % catiónico de aluminio, mientras que para las muestras dopadas con hierro se han investigado muestras con un 10 y un 20 % catiónico. La nomenclatura utilizada para cada muestra, de acuerdo al Apartado 2.1.3 del Capítulo 2, se encuentran resumidas en la Tabla 4.2. Se va a distinguir entre la fase anatasa o rutilo añadiendo “(A)” o “(R)”, respectivamente, al final del código asignado a cada muestra en los casos en los que sea importante distinguir entre las dos fases.

Tabla 4.2: Lista de muestras analizadas y su concentración nominal en % cat.

Dopante	Concentración	Muestra
—	0 %	$\text{TiO}_2\text{-np(A)}$
Aluminio	10 %, 20 %, 30 %	Al10, Al20, Al30
Hierro	10 %, 20 %	Fe10, Fe20

A partir de la señal de difracción correspondiente a la familia de planos $\{101\}$ de la fase anatasa del TiO_2 es posible determinar el tamaño de grano promedio aplicando la fórmula de Scherrer para las muestras analizadas. Los resultados del diámetro promedio (D) calculados junto con los parámetros de red estimados a partir del estudio de los máximos de difracción se encuentran resumidos en la Tabla 4.3.

Se puede comprobar que en general los dopantes incrementan sensiblemente el tamaño medio de las partículas, siendo de 3,5 nm para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-np}$, en torno a 4 nm para las muestras dopadas con Fe y algo mayores, entre 5 y 10 nm, para las muestras dopadas con Al. De la misma forma, las muestras con mayor contenido de dopante (30 % de Al y 20 % de Fe) son las muestras que presentan mayor tamaño de grano promedio dentro de su familia de muestras.

En cuanto a los parámetros de red obtenidos para las diferentes muestras no se han observado cambios significativos en función del dopante, con diferencias relativas

4.2 Caracterización morfológica y estructural

Tabla 4.3: Parámetros de red y tamaño de grano - Lista de parámetros de red y tamaño de grano de muestras de nanopartículas de la fase anatasa del TiO_2 dopadas con Al y Fe.

Muestra	a (Å)	c (Å)	D (nm)
$\text{TiO}_2\text{-np(A)}$	3,79(1)	9,46(2)	$3,54 \pm 0,02$
Al10	3,79(1)	9,46(4)	$5,75 \pm 0,04$
Al20	3,79(8)	9,48(8)	$5,45 \pm 0,02$
Al30	3,79(3)	9,47(4)	$9,73 \pm 0,04$
Fe10	3,79(1)	9,45(3)	$3,96 \pm 0,04$
Fe20	3,81(2)	9,48(2)	$4,22 \pm 0,02$

por debajo del 1 % respecto de la muestra de referencia de $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$, como se puede observar en la Tabla 4.3.

4.2.2. Caracterización TEM

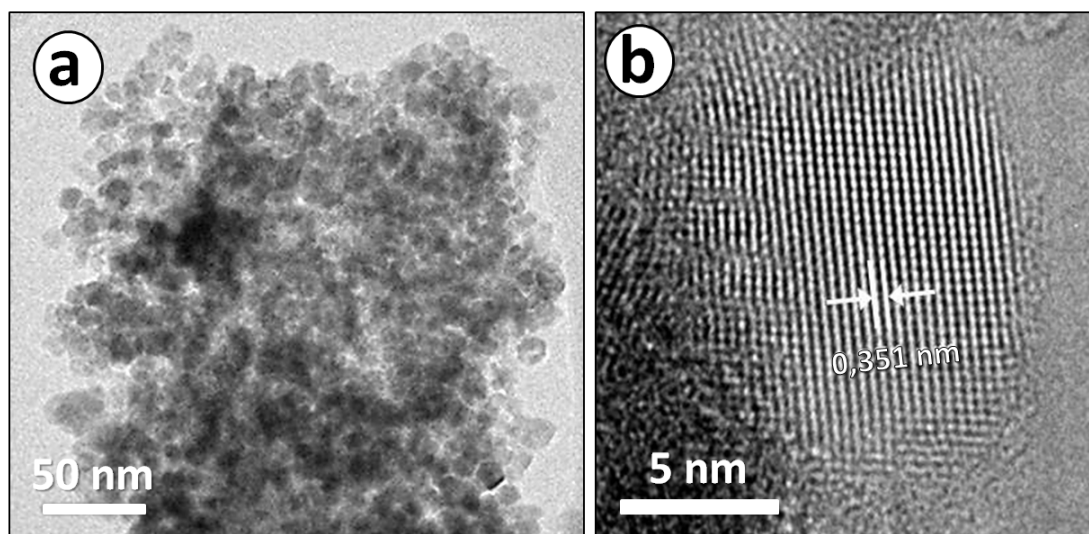


Figura 4.4: a) Imagen TEM de bajos aumentos de una muestra de $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$; b) Imagen HRTEM de una nanopartícula aislada, donde se observan distancias interplanares de aproximadamente 0,351 nm.

A continuación se muestra el análisis TEM y HRTEM de muestras de $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$ y dopadas. Como ya se comentó en el Capítulo anterior, este análisis no pretende ser exhaustivo y los resultados aquí presentados sirven a modo de ejemplo representativo de las nanopartículas estudiadas por Andrea Peche-Herrero y colaboradores [14]. En

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

todos los casos se ha podido comprobar que el material sintetizado está compuesto por nanopartículas con diámetros del orden de 10 nm o menor, confirmando así las reducidas dimensiones observadas a partir del análisis de XRD, sin mostrar cambios significativos en función del dopado, por lo que se han seleccionado los resultados más representativos de las muestras dopadas con Al y Fe en su máxima concentración (Al30 y Fe20). En la Figura 4.4 a) se muestra una micro-fotografía TEM de bajos aumentos correspondiente a una muestra de nanopartículas de anatasa sin dopar, donde se puede observar un alto grado de homogeneidad, tanto en el tamaño como en la forma de las nanopartículas. En la Figura 4.4 b) está representada una nanopartícula de TiO_2 -np(A) aislada de aproximadamente unos 9 nm de diámetro. La alta resolución del microscopio TEM permite observar distancias interplanares de aproximadamente 0,351 nm que corresponden a planos (101) de la fase anatasa del TiO_2 .

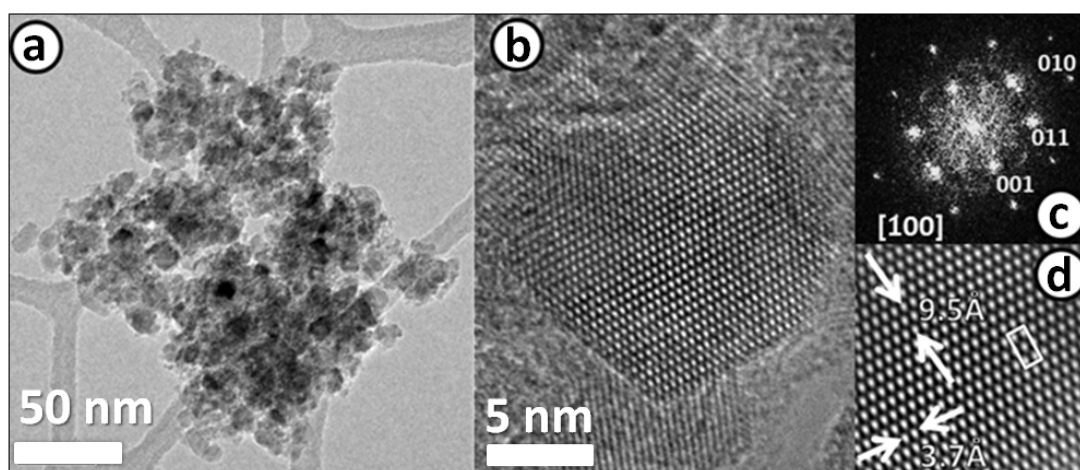


Figura 4.5: a) Imagen TEM de bajos aumentos correspondiente a una muestra de nanopartículas de anatasa dopada con 30 % cat. de Al; b) Imagen HRTEM de una nanopartícula de Al30 aislada obtenida con el eje de zona [100]; c) Imagen FFT obtenida a partir de la microfotografía HRTEM b); d) Imagen filtrada I-FFT donde se observan los parámetros de red a y c de la anatasa junto con una proyección de la celda unidad.

La Figura 4.5 a) corresponde a una imagen TEM de bajos aumentos de una muestra de Al30, representativa del dopado con Al. En este caso se sigue manteniendo cierta homogeneidad en la forma y tamaño de las nanopartículas, característica del método de síntesis empleado. En la Figura 4.5 b) se muestra una micro-fotografía HRTEM correspondiente a una nanopartícula aislada de Al30 con alto grado de cristalinidad.

4.2 Caracterización morfológica y estructural

A partir de su patrón FFT (Figura 4.5 c)) se ha comprobado que la imagen de la nanopartícula ha sido obtenida a lo largo del eje de zona [100]. A partir de la imagen I-FFT, en la Figura 4.5 d), se han podido determinar distancias interplanares de 3,7 Å y 9,5 Å que corresponden a los parámetros a y c de la estructura anatasa del TiO_2 [39]. Los valores obtenidos están de acuerdo con los estimados a partir de los patrones de XRD. La proyección de un celda unidad se puede observar claramente sobre el plano (100), marcada en la Figura 4.5 d) con un rectángulo.

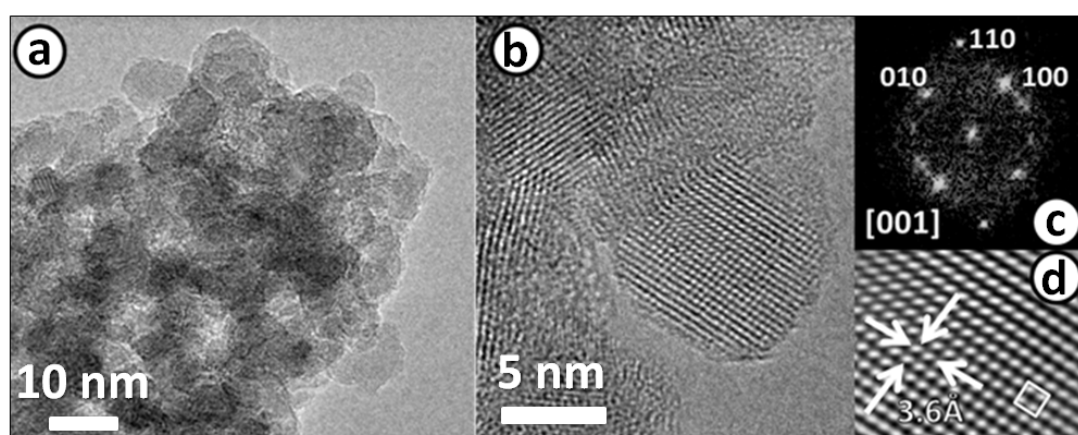


Figura 4.6: a) Imagen TEM de bajos aumentos de una muestra de nanopartículas de anatasa dopada con 20 % cat. de Fe; b) Imagen HRTEM de una nanopartícula de Fe_2O_3 aislada obtenida en el eje de zona [001]; c) Imagen FFT obtenida a partir de la microfotografía HRTEM; d) Imagen filtrada I-FFT donde se observa la sección basal de la celda unidad con el parámetro de red a de la anatasa.

En la Figura 4.6 a) se muestra una micro-fotografía TEM de bajos aumentos correspondiente a la muestra de nanopartículas de Fe_2O_3 . De forma análoga a las muestras observadas anteriormente, se sigue manteniendo un alto grado de homogeneidad en las dimensiones y forma de las nanopartículas dopadas con hierro. La imagen HRTEM de la Figura 4.6 b) muestra una nanopartícula aislada de Fe_2O_3 de aproximadamente 7 nm de diámetro. La nanopartícula se encuentra orientada a lo largo del eje [001], confirmado a partir de su patrón FFT correspondiente representado en la Figura 4.6 c). En este caso se observan distancias interplanares de aproximadamente 3,6 Å en dos direcciones perpendiculares que corresponden con el parámetro de red a asociado a la estructura cristalina de anatasa del TiO_2 . En la Figura 4.6 d) está representada la imagen I-FFT donde se ha marcado la sección basal de forma cuadrada correspondiente a la celda

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

unidad de la fase anatasa del TiO₂.

4.2.3. Caracterización Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta muy potente para analizar efectos de tamaño y dopado en nanopartículas. A diferencia de la fase rutilo, con la fase anatasa es imprescindible controlar la intensidad del láser para evitar una posible transición de fase durante la adquisición de espectros Raman. De esta forma, para caracterizar las nanopartículas de anatasa y los efectos producidos por el aluminio o hierro en los modos vibracionales hemos empleado la menor intensidad láser posible sin pérdida significativa de señal aplicando un filtro neutro que reduce la intensidad total del láser (I_0) en un factor 0,1. Con el fin de obtener una caracterización más completa de las muestras, se han empleado dos tipos de láser para la adquisición de espectros Raman. Se ha empleado un láser de $\lambda = 633$ nm (VIS) y un láser de $\lambda = 325$ (UV) cuyas energías asociadas son menor y mayor al intervalo de energías prohibidas del TiO₂ (anatasa), respectivamente.

4.2.3.1. Espectro Raman del TiO₂, anatasa

En un primer análisis del espectro Raman de la fase anatasa del TiO₂ sin dopar, hemos comparado las diferencias que existen entre una muestra en forma de nanopartículas y una muestra de polvo comercial (o Bulk) donde el tamaño de grano es del orden del micrómetro. Estos resultados nos servirán de referencia para poder identificar efectos de tamaño debido a las reducidas dimensiones de las nanopartículas analizadas en este trabajo.

El espectro Raman de la fase anatasa del TiO₂ está compuesto por un total de 6 modos activos Raman con representación irreducible $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$ [50]. En la Figura 4.7 a) están representados los espectros Raman para la muestra de TiO₂-np(A) junto con el polvo de anatasa comercial, obtenidos empleando un láser VIS de $\lambda = 633$ nm. En ambos espectros se han identificado los máximos de dispersión asociados a la fase anatasa del TiO₂ [196]. En ambos casos los máximos se encuentran en torno a 147 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 401 cm^{-1} (B_{1g}), 518 cm^{-1} ($B_{1g} + A_{1g}$) y 640 cm^{-1} (E_g), sin contribuciones asociadas a la fase rutilo u otras fases ajenas al dióxido de titanio. Los efectos de tamaño como desplazamiento o ensanchamiento de los modos vibracionales se pueden observar comparando los espectros de la muestra de nanopartículas con la

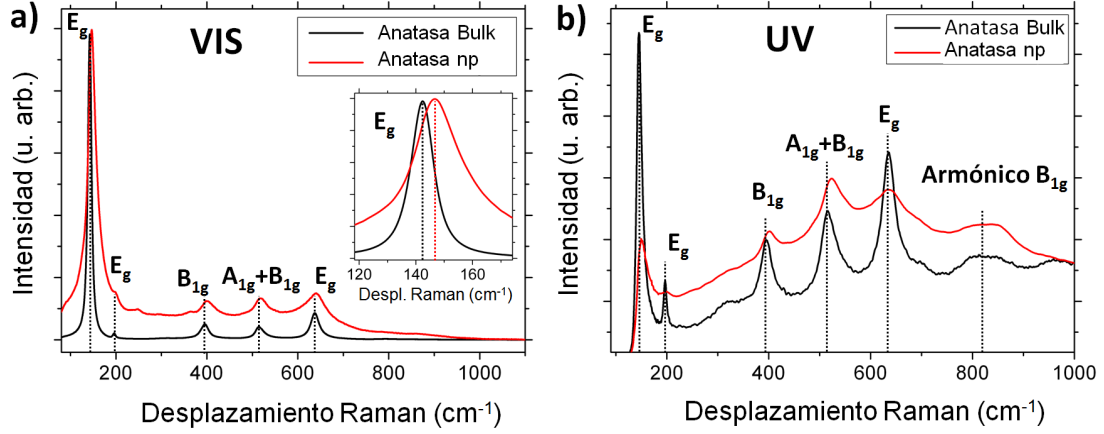


Figura 4.7: Espectros Raman normalizados de nanopartículas de TiO_2 (A) y polvo de anatasa microcristalino comercial adquiridos empleando un láser de a) 633 nm (VIS), y b) 325 nm (UV). Ampliación de la región del modo E_g (150 cm^{-1}) en el recuadro de a).

muestra de anatasa comercial, siendo mucho más significativos en la fase anatasa que los observados para las muestras de la fase rutilo (Apartado 3.1.3.1 del Capítulo 3). El efecto más significativo es el ensanchamiento de los modos vibracionales en la muestra compuesta por nanopartículas. Estos efectos se pueden comprobar de forma inmediata observando el modo de simetría E_g de menor energía, localizado en torno a 150 cm^{-1} , siendo generalmente el modo vibracional de referencia para la fase anatasa del TiO_2 debido a su gran intensidad relativa frente al resto de modos vibracionales y su alta sensibilidad a los efectos de tamaño. En el recuadro de la Figura 4.7 a) está ampliada la región en torno a 150 cm^{-1} donde se pueden apreciar con claridad los efectos de ensanchamiento y desplazamiento de este modo. En la Tabla 4.4 se encuentran resumidas las posiciones de los máximos de dispersión Raman obtenidos experimentalmente donde se puede comprobar que los modos asociados a la muestra de nanopartículas (np) se encuentran desplazados generalmente hacia mayores energías en comparación con la muestra de anatasa comercial (Bulk).

En la Figura 4.7 b) se muestran los espectros Raman de muestras de TiO_2 (anatasa) puro obtenidos empleando un láser UV de $\lambda = 325 \text{ nm}$. En ambos espectros también se han identificado los máximos de dispersión asociados a la fase anatasa, que para np se encuentran en torno a 150 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 401 cm^{-1} (B_{1g}), 523 cm^{-1} ($B_{1g} + A_{1g}$) y 635 cm^{-1} (E_g). A diferencia del espectro adquirido con el láser VIS, en este caso se observa una contribución asimétrica de gran anchura entre $800 - 840$

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

Tabla 4.4: Modos activos Raman de la fase anatasa del TiO₂ - Lista de modos activos Raman correspondientes a polvo de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa y polvo de anatasa microcristalino comercial, obtenidos empleando láser de $\lambda = 633$ nm (VIS) y 325 nm (UV).

Modo (cm ⁻¹)	VIS		UV	
	np	Bulk	np	Bulk
E _g	147	142	150	145
E _g	~ 198	196	198	196
B _{1g}	401	395	401	395
A _{1g} +B _{1g}	518	514	523	516
E _g	640	637	635	635
Armónico B _{1g}	—	—	800 – 840	800 – 840

cm⁻¹, cuyo origen aún no está completamente determinado. De forma generalizada se asocia al primer armónico del modo B_{1g}, localizado en torno a 795 cm⁻¹, siendo observado frecuentemente en material nanocristalino [197]. Los efectos de tamaño que modifican la forma de las vibraciones características de la anatasa son similares a los observados con el láser VIS, un ensanchamiento generalizado de modos vibracionales y desplazamientos hacia mayores energías en el caso de las np. En este caso, además se observan importantes variaciones de las intensidades relativas de los modos Raman. Pese a que el modo E_g (150 cm⁻¹) sigue siendo uno de los modos más definidos para la muestra de nanopartículas, la reducción de su intensidad relativa hace que deje de ser el modo dominante en el espectro Raman UV de la muestra de TiO₂-np(A) si lo comparamos con la muestra comercial, como se observa en la Figura 4.7 b).

Como se ha mencionado previamente, otro de los efectos directamente asociados al tamaño de las nanopartículas es el desplazamiento de los modos vibracionales. El desplazamiento observado es diferente para cada modo de vibración, como se indica en la Tabla 4.4. En este caso (láser UV) el modo más desplazado es el modo localizado en torno a 523 cm⁻¹, compuesto por la superposición de las vibraciones de simetría B_{1g}+A_{1g}, que para la muestra de anatasa comercial se encuentra en 516 cm⁻¹. Por otro lado, el modo de simetría E_g en 635 cm⁻¹ mantiene su posición para ambas muestras. Sin embargo, pese a seguir tendencias similares a las observadas para el láser VIS, los máximos no están localizados en las mismas posiciones, a excepción del modo B_{1g} (400 cm⁻¹), como se puede comprobar en la Tabla 4.4.

4.2.3.2. Efectos del dopado en el espectro Raman del TiO₂, anatasa

Para analizar el efecto de los dopantes en el espectro Raman de la fase anatasa del TiO₂, hemos comparado inicialmente muestras dopadas con diferente concentración catiónica de cada dopante junto con la muestra de TiO₂-np sin dopar, que nos servirá de referencia. En primer lugar se analizarán los espectros adquiridos empleando el láser VIS y posteriormente se analizarán los espectros adquiridos con el láser UV.

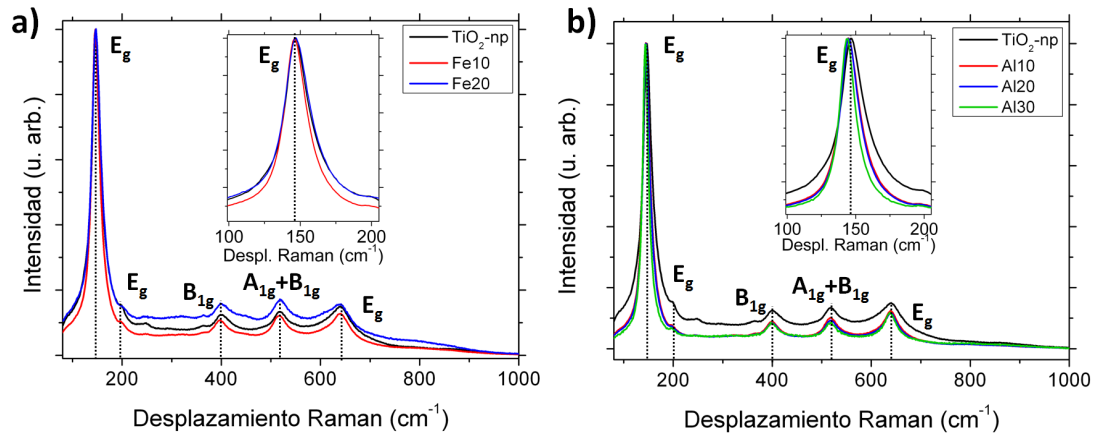


Figura 4.8: Espectros Raman de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con: a) 10 y 20 % cat. de Fe, y b) 10, 20 y 30 % cat. de Al, obtenidos empleando un láser de 633 nm (VIS). Ampliación de la región del modo E_g (150 cm⁻¹) en los recuadros de a) y b).

En la Figura 4.8 a) están representados los espectros Raman normalizados obtenidos con el láser VIS para las muestras dopadas con un 10 y un 20 % cat. de Fe. En todos los casos se observan únicamente contribuciones de la fase anatasa del TiO₂, sin detectarse otras señales procedentes de óxidos asociados a los dopantes (Al o Fe), incluso para los dopados más elevados. En general se observa que a medida que se incrementa la cantidad de Fe, los modos asociados a la fase anatasa tienden a ensancharse y reducir su intensidad relativa, siendo estos efectos más significativos en la muestra Fe20. El máximo de dispersión del modo E_g (150 cm⁻¹) en las muestras dopadas con Fe se encuentra centrado aproximadamente en torno a 146 cm⁻¹, por lo que el desplazamiento de este modo es prácticamente despreciable. También se observa que la FWHM de este modo es ligeramente mayor en la muestra Fe20 que Fe10.

En la Figura 4.8 b) están representados los espectros Raman VIS para las muestras dopadas con un 10, 20 y 30 % cat. de Al. En este caso la anchura de los modos, y

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

en mayor medida el modo E_g (150 cm⁻¹), presentan una ligera disminución de la FWHM a medida que aumenta el dopado siendo algo menor en Al30 en comparación con Al10 y Al20, como se observa en el recuadro de la Figura 4.8 b). También se observa un ligero desplazamiento de la posición del máximo del modo E_g (150 cm⁻¹) hacia menores energías respecto del centro para TiO₂-np. El resto de modos identificados se encuentran resumidos en la Tabla 4.5 sin observarse desplazamientos significativos salvo un desplazamiento del modo E_g (635 cm⁻¹) hacia menores energías al aumentar el dopado con Al.

Tabla 4.5: Modos activos Raman VIS de TiO₂ (anatasa) dopada con Al y Fe - Lista de modos activos Raman obtenidos a partir de polvo de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopado con 10 y 20 % cat. de Fe y 10, 20 y 30 % cat. de Al empleando un láser de $\lambda = 633$ nm (VIS).

Modo (cm ⁻¹)	Fe		Al		
	10 % cat.	20 % cat.	10 % cat.	20 % cat.	30 % cat.
E _g	146	147	145	145	144
E _g	198	198	197	197	197
B _{1g}	397	400	399	399	399
A _{1g} +B _{1g}	517	519	517	517	517
E _g	640	640	640	640	637
Armónico B _{1g}	—	—	—	—	—

A partir de la espectroscopía Raman empleando el láser UV de $\lambda = 325$ nm (Raman UV) podemos extraer más información relativa a los dopantes. En la Figura 4.9 a) están representados los espectros Raman UV de muestras dopadas con un 10 % cat. de Al y Fe.

En general se pueden observar ligeras variaciones en los modos Raman en función del tipo de dopante. Los modos vibracionales B_{1g} + A_{1g} (523 cm⁻¹) y E_g (635 cm⁻¹) son dominantes en el caso de la muestra dopada con Al, al igual que en la muestra sin dopar de referencia. Sin embargo, en el caso de la muestra dopada con un 10 % de Fe los modos más intensos son los correspondientes a los modos E_g (150 cm⁻¹) y B_{1g} + A_{1g} (523 cm⁻¹). Este efecto se podría asociar con diferencias en la incorporación de cada tipo de dopante en la red de anatasa del TiO₂, puesto que los modos vibracionales B_{1g} + A_{1g} (523 cm⁻¹) están relacionados con movimientos angulares simétricos y

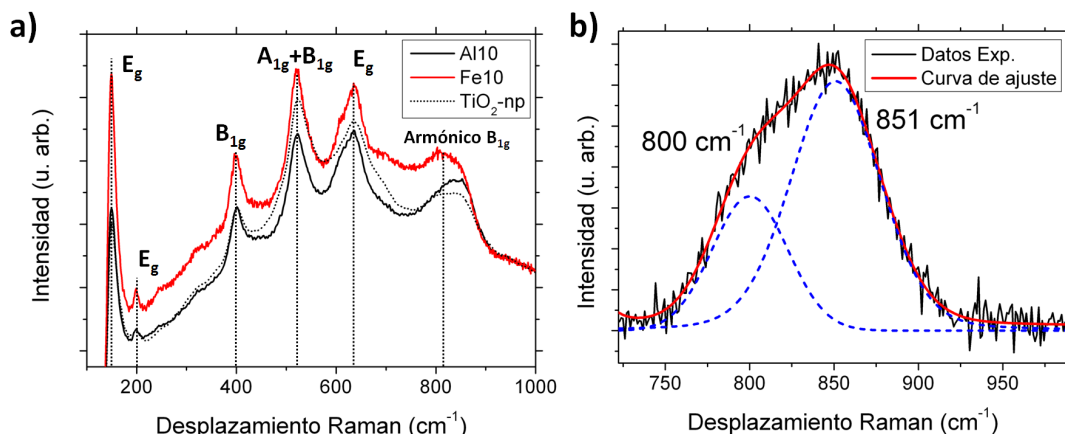


Figura 4.9: a) Espectros Raman de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con 10 % cat. de Al y Fe, junto con muestra de nanopartículas de anatasa sin dopar de referencia obtenidos con un láser UV de 325 nm; b) Deconvolución Gauss-Lorentz de la región entre 700–1000 cm⁻¹ correspondiente a la muestra de TiO₂-np(A).

antisimétricos de enlaces O–Ti–O, mientras que el modo E_g (150 cm⁻¹) cuya intensidad relativa es mayor para la muestra dopada con Fe, está asociado con vibraciones de elongación y contracción simétrica a lo largo de los enlaces O–Ti–O [198]. También se pueden observar ligeras diferencias en las posiciones de los máximos, especialmente en la contribución centrada en torno a 800–840 cm⁻¹, del que apenas era posible obtener información empleando el láser VIS. Este modo, del que se posee escasa información en la literatura, dado que es necesario emplear luz UV para poder observarlo con cierta definición, apenas ha sido estudiado hasta el momento. Esta contribución se ha podido descomponer convenientemente empleando curvas de tipo Gauss-Lorentz (G-L) que han dado lugar a contribuciones centradas en 800 cm⁻¹ y 851 cm⁻¹, como se puede comprobar a en la Figura 4.9 b) donde se encuentra representada la deconvolución de la región comprendida entre 700 y 1000 cm⁻¹ correspondiente a la muestra de TiO₂-np. La primera contribución, centrada en 800 cm⁻¹, se puede atribuir al primer armónico del modo B_{1g}, localizado generalmente entre 796 y 800 cm⁻¹ [197], mientras que la segunda contribución observada a mayor energía de dispersión (851 cm⁻¹) podría estar relacionada con modos de elongación de enlaces Ti–O terminales o apicales en la superficie de las nanopartículas [67].

Con el fin de analizar con más detalle el efecto de cada dopante en la señal Raman, se han adquirido espectros Raman en muestras dopadas con diferentes concentraciones

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

de Al o Fe.

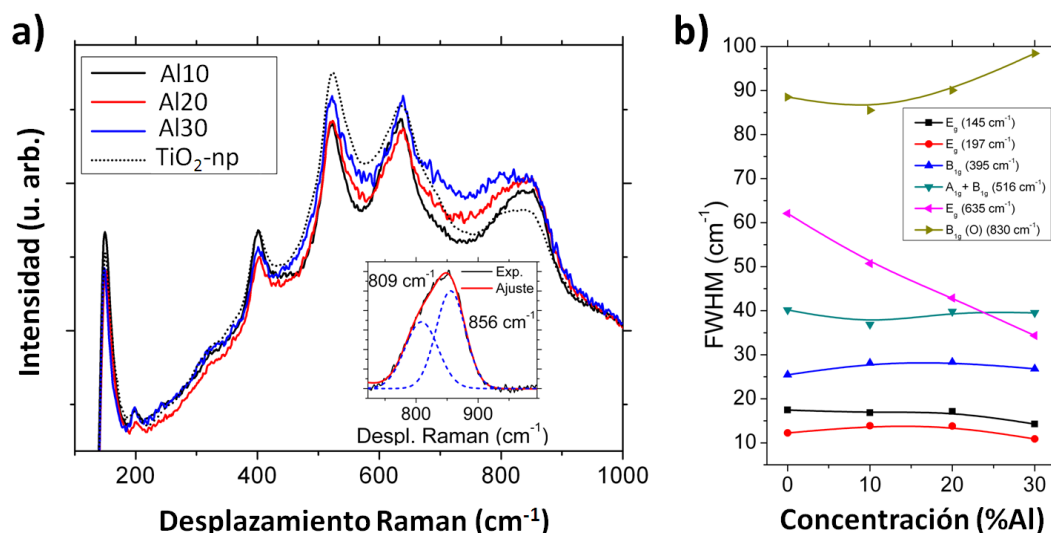


Figura 4.10: a) Espectros Raman UV de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa sin dopar y dopadas con 10, 20 y 30 % cat. de Al, junto con la deconvolución G-L de la región entre 700 – 950 cm⁻¹ de la muestra Al10 en el recuadro de la Figura; b) Anchura a media altura (FWHM) de los modos Raman activos de muestras dopadas con Al en función de su concentración catiónica.

En la Figura 4.10 a) se muestra el espectro Raman UV obtenido en muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con un 10, 20 y 30 % cat. de Al, junto con la muestra sin dopar de referencia. De acuerdo a los espectros Raman obtenidos experimentalmente, los modos E_g (~ 635 cm⁻¹) y el modo centrado en torno a 830 cm⁻¹ son los más sensibles a la presencia de Al en la red de anatasa del TiO₂. El primer modo se desplaza hacia mayores energías, desde 634 hasta 640 cm⁻¹, mientras que la segunda contribución (~ 830 cm⁻¹) aumenta regularmente su intensidad relativa a medida que se incrementa la concentración de Al, como se puede observar a partir de los espectros de la Figura 4.10 a). Tras observar este efecto se pudo comprobar que existe una significativa correlación entre la FWHM de algunos de estos modos vibracionales en función de la concentración de Al. A medida que se incrementa el porcentaje catiónico de Al, hasta un 30 % cat., la FWHM del modo E_g (~ 635 cm⁻¹) disminuye, mientras que el modo de ~ 830 cm⁻¹ sigue una tendencia opuesta, como se puede comprobar a en la Figura 4.10 b), donde están representados los valores de las FWHM de los modos activos Raman

4.2 Caracterización morfológica y estructural

en función de la concentración de Al. El modo de $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ se puede descomponer en dos componentes por medio de una deconvolución de tipo Gauss-Lorentz, dando como resultado una contribución localizada en 809 cm^{-1} y otra de mayor energía e intensidad en 856 cm^{-1} como se puede ver en el recuadro de la Figura 4.10 a) correspondiente a la muestra de Al10. Estas componentes se encuentran ligeramente desplazadas hacia mayores energías en comparación con las obtenidas a partir del polvo de $\text{TiO}_2\text{-np}$.

Tabla 4.6: Modos activos Raman UV de TiO_2 (anatasa) dopado con Al y Fe - Lista de modos activos Raman obtenidos a partir de polvo de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopado con 10 y 20 % cat. de Fe y 10, 20 y 30 % cat. de Al empleando un láser de 325 nm (UV).

Modo (cm^{-1})	Fe		Al		
	10 % cat.	20 % cat.	10 % cat.	20 % cat.	30 % cat.
E_g	149	151	150	151	149
E_g	198	198	200	198	200
B_{1g}	399	401	402	403	403
$A_{1g}+B_{1g}$	521	522	521	523	522
E_g	637	637	634	639	640
Armónico B_{1g}	808	813	809	809	809
Ti–O apical	852	854	856	856	856

Se ha realizado un estudio similar para analizar el efecto del Fe en la estructura cristalina de nanopartículas de anatasa del TiO_2 . En la Figura 4.11 a) está representado el espectro Raman UV para muestras dopadas con un 10 y un 20 % cat. de Fe. En los espectros Raman se observan todos los modos característicos de la fase anatasa del TiO_2 . Sin embargo, en este caso las mayores diferencias con el grado de dopado las observamos para el modo que se encuentra en torno a $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$, siendo más ancho a medida que la cantidad de Fe aumenta. El resto de los modos Raman, con excepción del modo de simetría E_g (150 cm^{-1}), se observan ligeramente ensanchados y con algunos cambios en las intensidades relativas, poco significativos.

El modo en torno a $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ ha sido analizado en detalle por medio de curvas de ajuste de tipo G-L, como las mostradas en la Figura 4.11 b), para muestras de nanopartículas sin dopar (0 % cat. Fe) y dopadas con un 10 y un 20 % cat. de Fe. Los ajustes para la muestra Fe10 muestran dos bandas centradas en 808 cm^{-1} y 852 cm^{-1} , mientras que para la muestra Fe20 ha sido necesario incluir tres bandas que se

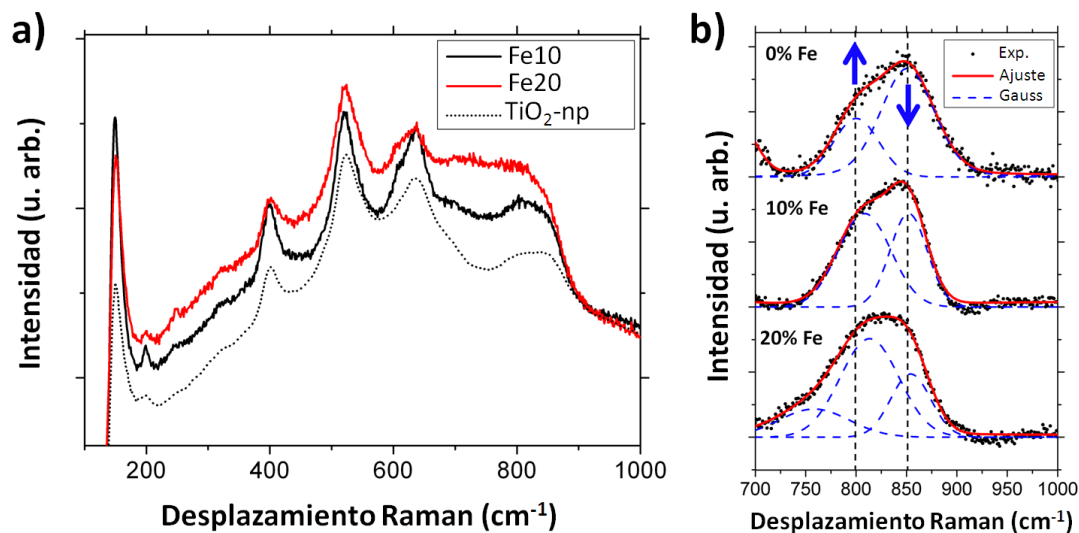


Figura 4.11: a) Espectros Raman UV de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa sin dopar y dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe; b) Deconvolución Gauss-Lorentz de la región entre 700–1000 cm⁻¹ de las muestras dopadas con Fe junto con anatasa sin dopar.

encuentran centradas en 758 cm⁻¹, 813 cm⁻¹ y 854 cm⁻¹. Como hemos visto anteriormente, para la muestra sin dopar estas bandas están localizadas en 800 cm⁻¹ y 851 cm⁻¹, por lo tanto, se puede comprobar que esta banda de dispersión no sólo tiende a incrementar la FWHM a medida que aumenta la cantidad de Fe, sino que además se observa una inversión de intensidades relativas de las bandas que lo componen por la presencia de Fe, como se puede comprobar a partir de la Figura 4.11 b). Previamente hemos mencionado que estos modos se pueden asociar al primer armónico del modo B_{1g} [197] y a oscilaciones que provienen de enlaces Ti–O apicales en la superficie de las nanopartículas [67].

4.3. Propiedades luminiscentes

4.3.1. PL de nanopartículas de TiO₂ dopado con Al o Fe

Las propiedades luminiscentes de muestras de nanopartículas de anatasa, tanto dopadas como sin dopar, se han estudiado por medio de la fotoluminiscencia (PL) medidas a temperatura ambiente en el rango de longitudes de onda desde el UV hasta el IR-cercano, utilizando como fuente de excitación un láser UV de 325 nm y un filtro

de densidad neutra que reduce la intensidad en un factor $0,25I_0$. El objetivo de este apartado es estudiar la influencia de los dopantes (Al y Fe) en las propiedades ópticas de las nanopartículas de la fase anatasa del TiO_2 .

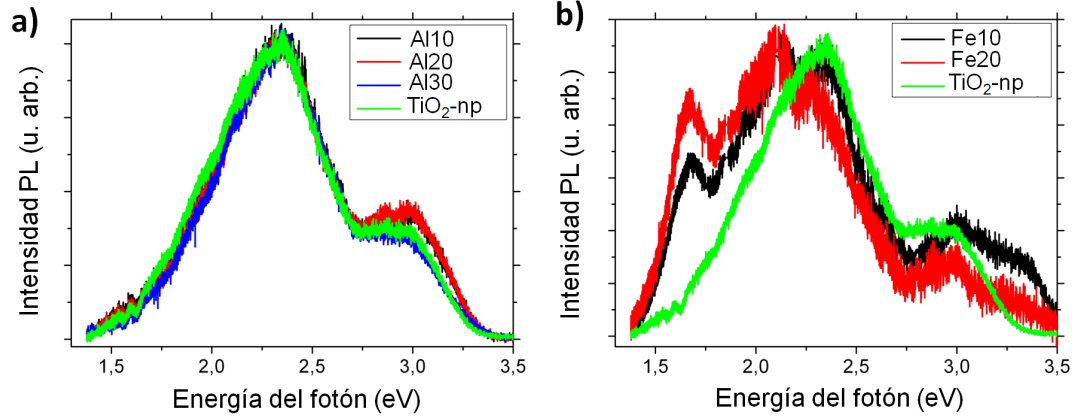


Figura 4.12: Espectros de PL normalizados obtenidos empleando un láser UV de $\lambda = 325$ nm a $T = 300$ K, en nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con a) 10, 20 y 30 % cat. de Al y b) 10 y 20 % cat. de Fe, junto con la señal de PL de muestras de anatasa sin dopar (TiO_2 -np).

Las emisiones de PL normalizadas obtenidas en las muestras de TiO_2 -np(A) y muestras dopadas con Al están representadas en la Figura 4.12 a). Los espectros de PL muestran características similares que consisten en una banda de gran anchura en la región visible, con un máximo en torno a 2,35 eV, una contribución menos intensa en torno a 2 eV y una emisión a mayores energías centrada en torno a 3 eV. La emisión ancha con el máximo en 2,35 eV está asignada a defectos superficiales principalmente debidos a niveles poco profundos asociados a deficiencia de oxígeno [49, 65, 199, 200] y defectos de Ti^{3+} próximos a vacantes de oxígeno que dan lugar, por lo general, a niveles profundos dentro del intervalo de energías prohibidas [144, 201]. La emisión de menor intensidad localizada en torno a ~ 3 eV se puede relacionar con excitones auto-atrapados localizados en octaedros de TiO_6 [202, 203].

En la Figura 4.12 b) están representados los espectros de PL normalizados de muestras de nanopartículas dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe, junto con la muestra de anatasa pura de referencia. Se ha observado que la intensidad de la señal de luminiscencia de las muestras dopadas con Fe es mucho menor que las muestras sin dopar o dopadas

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

con Al. La intensidad del máximo de PL de la muestra de TiO₂-np(A) es aproximadamente 5 veces y 10 veces mayor que la correspondiente a las muestras Fe10 y Fe20, respectivamente.

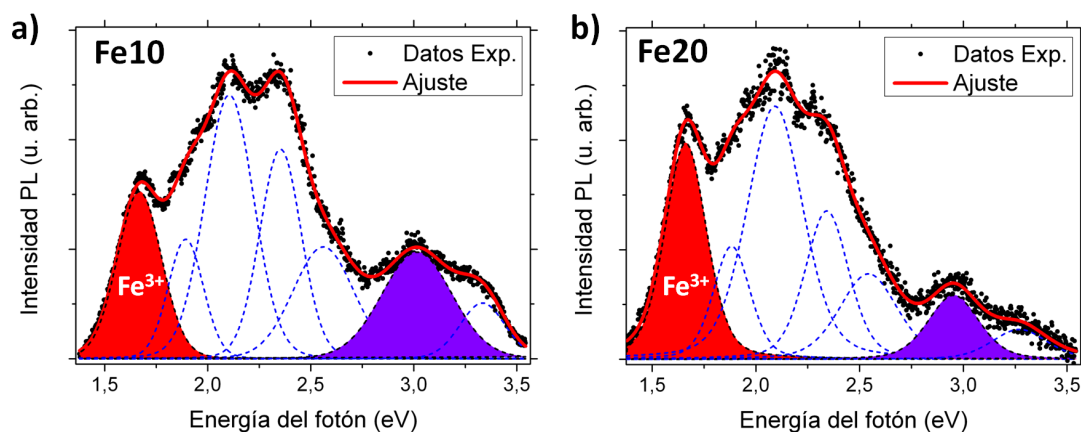


Figura 4.13: Deconvolución Gaussiana de espectros de PL adquiridos con un láser UV de $\lambda = 325$ nm y $T = 300$ K, de las muestras dopadas con a) 10 % cat. de Fe, y b) 20 % cat. de Fe. Las emisiones centradas en 1,66 eV y 3 eV se han coloreado en rojo y azul respectivamente.

A diferencia de las muestras dopadas con Al, la señal de las muestras dopadas con Fe varía respecto a anatasa sin dopar. Para estudiar en profundidad las contribuciones al espectro de PL de las muestras dopadas con Fe se ha realizado la deconvolución de los espectros en curvas Gaussianas, representadas en las Figuras 4.13 a) y b) para las muestras de anatasa dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe respectivamente. Las principales contribuciones observadas se encuentran localizadas en 1,66, 2,10, 2,35, 3,0 y 3,30 eV. Aparte de la emisión localizada en 2,35 eV asociada a vacantes de oxígeno, también observada en las muestras dopadas con Al y TiO₂-np(A), las bandas que caracterizan el espectro de PL de las muestras dopadas con Fe se encuentran localizadas en 1,66 y 2,10 eV. En particular, la emisión en 2,10 eV domina el espectro en ambas muestras dopadas con Fe. Esta emisión se puede asignar a estados relacionados con defectos como vacantes de oxígeno que pueden actuar como trampas de electrones [12, 201].

La emisión procedente de la región del IR cercano localizada en 1,66 eV ha sido asociada por diferentes autores a la presencia de iones Fe³⁺ en coordinación tetraédrica [204]. En nuestro caso, la intensidad relativa de esta emisión (coloreada en rojo) se incrementa a medida que aumenta la concentración de Fe, como se puede observar

comparando los espectros de las Figuras 4.13 a) y b), lo que puede indicar una mayor presencia de iones Fe³⁺ en las muestras con un contenido catiónico de Fe del 20 %.

A mayores energías, las emisiones procedentes de la región del UV tienden a disminuir a medida que aumenta el contenido de Fe en las nanopartículas, mostrando diferencias significativas respecto de las muestras sin dopar. En este caso, esta región se puede descomponer en dos bandas localizadas en torno a 3 y 3,3 eV. La primera, coloreada en azul, ha sido relacionada con excitones auto-atrapados en unidades octaédricas TiO₆, mientras que la banda de mayor energía, que sólo aparece en las muestras dopadas con Fe, se puede asociar a emisiones próximas al borde de banda, puesto que el intervalo de energías prohibidas de la fase anatasa del TiO₂ medido a temperatura ambiente es de aproximadamente 3,2 eV [10].

4.4. Estudio XPS de nanopartículas de TiO₂ dopadas con Al y Fe

Para estudiar en detalle la estructura electrónica del Ti a nivel superficial en las muestras dopadas con Al y Fe se han llevado a cabo medidas de XPS con los resultados representados en la Figura 4.14, donde los espectros han sido calibrados respecto a la energía de fotoelectrones procedentes de estados C(1s) a 284,6 eV.

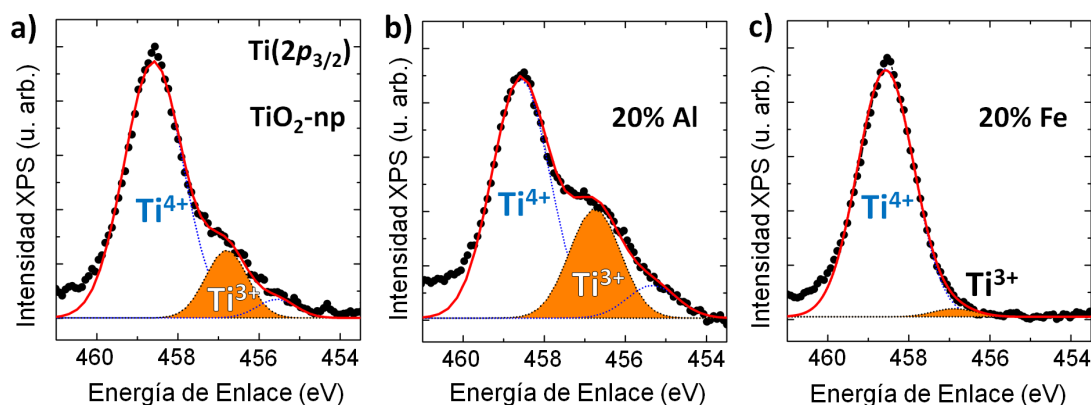


Figura 4.14: Espectros XPS de estados Ti(2p_{3/2}) y deconvoluciones correspondientes a muestras de a) nanopartículas de anatasa sin dopar, b) nanopartículas de anatasa dopadas con 20 % cat. de Al, y c) nanopartículas de anatasa dopadas con 20 % cat. de Fe. La contribución correspondiente a Ti³⁺ se encuentra sombreada en color naranja en los espectros a), b) y c).

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

En la Figura 4.14 a) está representado el espectro XPS procedente de estados Ti(2p_{3/2}) obtenido a partir de la muestra de TiO₂-np(A), mientras que las Figuras 4.14 b) y c) corresponden a muestras de anatasa dopada con 20 % cat. de Al y Fe, respectivamente. La deconvolución de los espectros XPS por medio de curvas Gaussianas da como resultado tres bandas con energías de enlace de 455,3, 456,8 y 458,6 eV que, de acuerdo a la base de datos NIST [114], corresponden a los estados de oxidación Ti²⁺, Ti³⁺ y Ti⁴⁺ en TiO₂, respectivamente. La banda dominante en todos los espectros es la asociada a los iones de Ti⁴⁺ en TiO₂ centrada en 458,6 eV. La banda situada a menor energía, centrada en 456,8 (sombreada en color naranja en los espectros de la Figura 4.14), es atribuida a iones Ti³⁺. Esta banda varía su intensidad relativa dependiendo del tipo de muestra observada, siendo su contribución significativamente mayor en la muestra dopada con un 20 % cat. de Al (Figura 4.14 b)) mientras que en la muestra dopada con un 20 % cat. de Fe (Figura 4.14 c)) su intensidad se reduce drásticamente, en comparación con la muestra de nanopartículas de anatasa sin dopar de la Figura 4.14 a). La contribución centrada en 455,3 eV asociada a iones de Ti²⁺ sólo se pueden observar en las muestras de nanopartículas sin dopar y en las dopadas con aluminio, siendo en todo caso su intensidad relativa muy pequeña.

La relación entre el contenido de Ti³⁺ respecto de Ti⁴⁺ se puede estimar por medio del cociente entre las áreas de las bandas integradas asociadas a cada tipo de ion que han sido calculadas a partir de los espectros de XPS experimentales. El valor de la relación Ti³⁺/Ti⁴⁺ calculado es de 0,2 para la muestra de TiO₂-np, 0,4 para la muestra dopada con 20 % cat. de Al y 0,025 para la muestra dopada con 20 % cat. de Fe. De esta forma, la concentración de Ti³⁺ en superficie es mayor para las muestras dopadas con Al, mientras que, por el contrario, el contenido de Ti³⁺ en las nanopartículas dopadas con Fe es prácticamente despreciable.

4.5. Discusión

Los resultados de XRD y TEM obtenidos en TiO₂ (anatasa) puro y dopado con Al o Fe muestran que las dimensiones de las nanopartículas dopadas son ligeramente mayores que las nanopartículas sin dopar, siendo las dopadas con Al ligeramente mayores que las dopadas con Fe. Estas diferencias en las dimensiones de los tamaños de partícula puede haber sido causado por las diferentes temperaturas empleadas durante el proceso

de cristalización de las muestras, donde el polvo de $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$ y dopados con Al se han recocido a $550\text{ }^\circ\text{C}$, mientras de los dopados con Fe se han recocido a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo a la base de datos de Shanon [80], los radios iónicos del Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} son semejantes, en torno a 0,53, 0,64 y 0,61 Å respectivamente. De esta forma, la sustitución catiónica puede ser el mecanismo más probable de incorporación de los dopantes hasta alcanzar los límites de solubilidad observados por este método de síntesis. Algunos autores [205, 206] han observado variaciones de los parámetros de red que asocian a la diferencia entre sus radios iónicos. En nuestro caso no se han observado variaciones significativas en los parámetros de red, por lo que las distorsiones generadas por la incorporación de los dopantes podrían compensarse por la presencia de otros defectos estructurales como vacantes de oxígeno (V_O) o intersticiales de Ti^{3+} .

Mediante la espectroscopía Raman VIS se ha podido comprobar que las nanopartículas sin dopar y dopadas muestran efectos característicos asociados a la baja dimensionalidad [110], que afecta principalmente a la anchura y posición de los modos vibracionales, siendo más anchas en las muestras compuestas por nanopartículas y desplazadas generalmente hacia mayores energías.

Los espectros Raman VIS de las muestras dopadas con Al no muestran diferencias significativas en función del dopado, pese a que los resultados de PL y XPS muestran contribuciones asociadas a deficiencia de oxígeno (banda en 2,35 eV) y defectos de Ti^{3+} . La influencia de la deficiencia de oxígeno en anatasa fue estudiada por Liu *et al.* [207], donde observaron una reducción de la intensidad relativa del modo B_{1g} (399 cm^{-1}). Yan *et al.* [208] observaron que los efectos de tamaño en los modos vibracionales de la fase anatasa del TiO_2 sólo son significativos para tamaños de grano por debajo de los 10 nm, generando pequeñas variaciones de la relación de intensidades de los modos $\text{B}_{1g}(399\text{ cm}^{-1})/\text{A}_{1g}+\text{B}_{1g}(517\text{ cm}^{-1})$. En nuestro caso, los espectros Raman VIS de las muestras dopadas con Al no muestran variaciones significativas, probablemente debido a que sus dimensiones ($\sim 10\text{ nm}$) no permiten observar estos efectos. Sin embargo, en los espectros Raman VIS de las muestras dopadas con Fe, con tamaños de grano más pequeños ($\sim 4 - 5\text{ nm}$), se han observado que los modos de simetría $\text{A}_{1g}+\text{B}_{1g}$ (517 cm^{-1}), a diferencia de las muestras sin dopar y dopadas con Al, son ligeramente dominantes en la muestra Fe20. Por lo que en este caso, el efecto puede ser debido a defectos estructurales o de desorden influenciado por el dopado [110, 208].

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

Los cambios en la posición de las dispersiones Raman UV se pueden analizar teniendo en cuenta fundamentalmente los cambios en la estequiometría y defectos generados por el dopado [209]. Estas modificaciones consisten principalmente en una reducción de la intensidad relativa del modo E_g (150 cm⁻¹) y una contribución más definida en torno a 830 cm⁻¹, apenas observable con el láser VIS. En particular, los modos vibracionales de simetría E_g en anatasa son más sensibles a los defectos estructurales como las vacantes de oxígeno, dado que están relacionados con oscilaciones angulares de enlaces O–Ti–O [210, 211], generalmente ensanchándose y reduciendo su intensidad relativa en TiO₂. Esto puede explicar las variaciones observadas en los espectros Raman UV de las muestras dopadas con Al como el desplazamiento de los modos E_g (635 cm⁻¹) hacia mayores energías debido a la creación de vacantes inducidas por la presencia de iones Al³⁺. La formación de defectos relacionados con las vacantes de oxígeno, como intersticiales de Ti³⁺, pueden formarse simultáneamente, como revelan los resultados de XPS de las muestras dopadas con Al. Tampoco se puede descartar la posibilidad de encontrar iones de Al³⁺ intersticiales a medida que se incrementa el contenido de Al en las muestras [205, 212].

En las muestras dopadas con Fe se han observado cambios más importantes en los espectros Raman UV a medida que se aumenta el contenido de dopante, como una disminución de la intensidad relativa de los modos B_{1g} (400 cm⁻¹) y E_g (635 cm⁻¹), en mayor medida en la muestra Fe20. Esto podría estar relacionado con una relajación en los enlaces Ti–O superficiales inducido por la presencia de Fe en comparación con las muestras sin dopar o dopadas con aluminio, donde la reducción de la intensidad relativa de este modo no es tan significativa. Estos efectos se pueden explicar mediante el cambio en la estequiometría asociada con los distintos tipos de incorporación del Fe, debido a la multivalencia de este elemento. Como se ha mencionado previamente, la incorporación de iones que crean una descompensación de carga en TiO₂, como el Fe³⁺ generalmente dan lugar a defectos como V_O y defectos asociados a iones Ti³⁺. Zhang *et al.* [199] atribuyen la aparición de vibraciones de baja intensidad en torno a 700–750 cm⁻¹ a vacantes de oxígeno en las muestras Fe20 [199]. Sin embargo, también se debe considerar la posibilidad de encontrar Fe²⁺ y Fe⁴⁺, lo que daría como resultado una estructura de defectos diferente y de mayor complejidad que en las muestras dopadas con Al.

La alta sensibilidad del láser UV en la región de alta energía del espectro Raman de la fase anatasa, ha permitido analizar las vibraciones localizadas en torno a 830 cm^{-1} . Su mayor intensidad relativa en el espectro Raman UV se debe a la mayor probabilidad de dispersión múltiple en condiciones de resonancia Raman [106, 213], y a la relajación de la regla de selección $q \approx 0$ debido a las pequeñas dimensiones de las nanopartículas [197, 214]. La deconvolución de estas vibraciones ha dado lugar a contribuciones centradas en torno a 800 cm^{-1} y 850 cm^{-1} . La primera contribución está asociada al primer armónico del modo B_{1g} (399 cm^{-1}). El segundo modo, del que apenas existe información en la literatura, también ha sido observado en las muestras sin dopar y dopadas con Al. Sin embargo, a medida que se incrementa el contenido en Fe, su intensidad relativa disminuye gradualmente. Chong *et al.* [67] observaron una contribución similar en compuestos de $\text{TiO}_2/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ que atribuyen a oscilaciones de enlaces Ti–O terminales o apicales. De esta forma, la disminución de la intensidad de este modo en las muestras dopadas con Fe puede indicar una relajación de los enlaces apicales Ti–O apicales en la superficie de las nanopartículas, al contrario de lo que sucede con las muestras dopadas con Al.

Los espectros de PL de las muestras dopadas con Al son muy similares al espectro de las muestras sin dopar que consisten principalmente en emisiones asociadas a defectos de oxígeno en torno a $2\text{--}2,7\text{ eV}$ [199, 203]. La gran similitud obtenida se puede deber a que, de acuerdo a las investigaciones de Shirley *et al.* [215], los iones de Al^{3+} sustitucionales no generan niveles de defectos dentro del intervalo de energías prohibidas. A mayores energías se observa una banda centrada en $\sim 3\text{ eV}$ con cambios poco significativos entre las muestras sin dopar y dopadas con Al atribuida a recombinaciones de excitones auto-atrapados en unidades octaédricas TiO_6 en TiO_2 (anatasa) [203].

Más cambios se han observado en la señal de PL de las muestras dopadas con Fe respecto a las no dopadas. En este caso se observa una emisión localizada en $1,66\text{ eV}$, con mayor intensidad relativa en las muestras con mayor contenido de dopante, atribuida generalmente a iones Fe^{3+} en simetría tetraédrica [204]. También se observan emisiones en torno a $2\text{--}2,5$ asociados a defectos de oxígeno [199, 203], y emisiones a mayores energías asociadas a excitones auto-atrapados (3 eV) y excitones libres ($3,2\text{ eV}$) [203]. Sin embargo, el efecto más característico de las muestras dopadas con Fe es una importante reducción de la señal de luminiscencia total. La disminución la señal de PL también ha sido observada en numerosos estudios como los realizados

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

por Zhang *et al.* [199] y Wu *et al.* [133]. Este efecto es debido a que la presencia de Fe³⁺, y posiblemente Fe²⁺, reducen significativamente la energía de formación de V_O incrementando su concentración, especialmente en la superficie de las nanopartículas. Estos defectos crean un nivel donador profundo dentro del intervalo de energías prohibidas de la anatasa. De esta forma, mediante irradiación láser pueden crearse tanto electrones como huecos fotoinducidos que se recombinan por una vía alternativa no radiativa [199] o inducir la fotorreducción del Fe [38], lo que daría lugar a una disminución significativa de las emisiones de PL.

4.6. Estudio de la ART en nanopartículas de TiO₂ dopadas con Al y Fe

Previamente se ha mencionado que la fase anatasa del TiO₂ es una fase metaestable que se transforma de forma irreversible a la fase rutilo (proceso conocido como ART) a partir de cierta temperatura, de entorno a 700 °C, que puede variar dependiendo de método de crecimiento, dimensiones de las partículas o atmósfera presente durante la ART [7, 200]. Otro de los mecanismos más importantes para modificar la transformación de fase de forma selectiva es mediante la adición de dopantes en la red cristalina del TiO₂ (anatasa). La estabilización de la fase anatasa es un objetivo importante para aplicaciones que operen a alta temperatura [216].

En este trabajo la ART ha sido generada por medio de dos vías diferentes. En la primera vía la ART se ha inducido de forma masiva mediante un proceso térmico. La evolución de la transformación de fase se ha analizado mediante la adquisición de difractogramas de XRD en función de la temperatura (termo-difractogramas) entre 25 y 1000 °C. En la segunda vía se ha empleado la excitación láser UV como medio para inducir la ART, lo que nos va a permitir transformar de forma local la fase. En este último caso, se ha estudiado la evolución mediante la adquisición de espectros Raman durante el proceso de transformación.

4.6.1. ART inducida mediante tratamientos térmicos

Para analizar la evolución de la fase anatasa del TiO₂ en función de la temperatura se han obtenido termo-difractogramas controlando la temperatura desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 1000 °C, en pasos de 20 °C y manteniendo la temperatura

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO₂ dopadas con Al y Fe

constante durante 30 minutos en cada paso. Los incrementos de temperatura se han realizado empleando rampas de 6 minutos de duración. En la Figura 4.15 a) se muestra la evolución, en la región 2θ comprendida entre 20 y 30 °, de los patrones de XRD correspondientes a muestras de TiO₂-np(A). De forma análoga, en las Figuras 4.15 b) y c) se muestra la evolución correspondiente para las muestras de nanopartículas dopadas con 10 % cat. de Al y 20 % cat. de Fe, respectivamente. La posición de los máximos de difracción correspondientes a los planos (101) para Anatasa (A), en torno a 25,1 °, y (110) para Rutilo (R), en 27,2 °, se encuentran marcados en las Figuras 4.15. No se observan máximos de difracción que procedan de restos de otras fases u óxidos generados durante la transición de fase anatasa-rutilo.

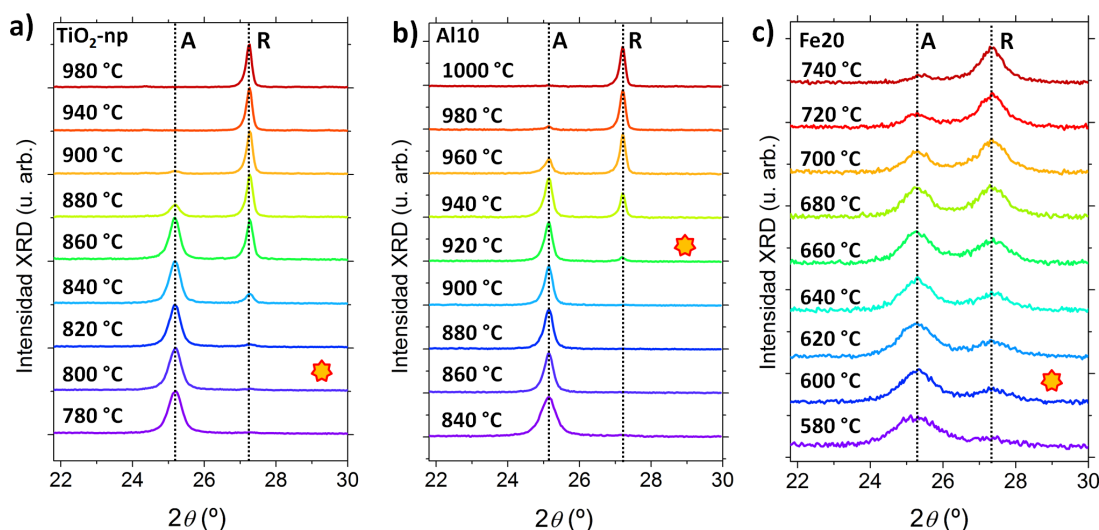


Figura 4.15: Difractogramas de XRD obtenidos en función de la temperatura de muestras de a) nanopartículas de TiO₂ (anatasa) sin dopar, b) nanopartículas de anatasa dopadas con 10 % cat. de Al, y c) nanopartículas de anatasa dopadas con 20 % cat. de Fe. Los patrones de XRD donde la fase rutilo comienza a apreciarse se encuentran marcados con una estrella (*) en el patrón XRD correspondiente.

La fase rutilo, identificada por la presencia del máximo de difracción de los planos (110) en los patrones XRD, aparece a temperaturas de alrededor de 800 °C para la muestra de TiO₂-np(A), 920 °C para la muestra Al10, y 600 °C para la muestra Fe20, como se observa en las Figuras 4.15 a), b) y c), respectivamente, donde los difractogramas correspondientes a las temperaturas donde se observa el inicio de la transición de fase se encuentran marcados con una estrella (*). A medida que se incrementa la

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

temperatura, los máximos de difracción de las muestras $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$ y Al10 se hacen más estrechos debido al crecimiento de las nanopartículas que componen las muestras.

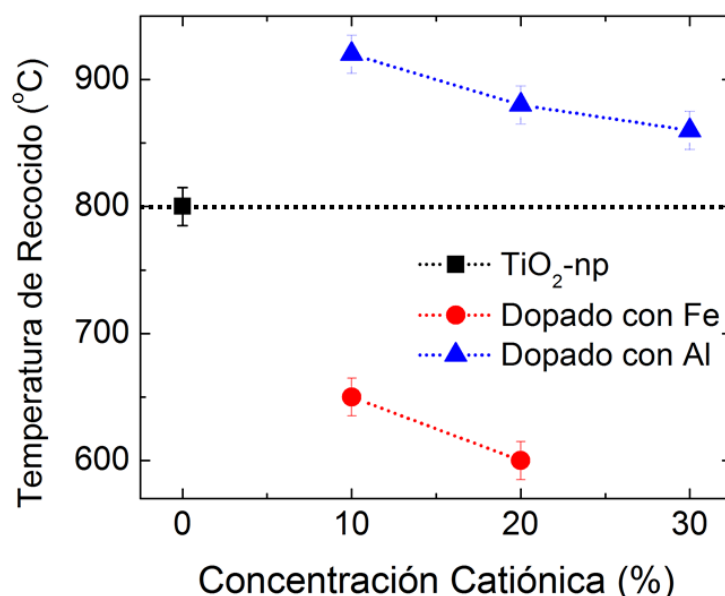


Figura 4.16: Variación de la temperatura de recocido a partir del cual empieza a aparecer la fase rutilo del TiO_2 en función de la concentración catiónica del dopante para las muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con Al y Fe.

En la Figura 4.16 están representadas las temperaturas a partir de las cuales empieza a aparecer la fase rutilo observadas a partir de los patrones de XRD, en función de la concentración catiónica de aluminio o hierro en las muestras. Los termo-difractogramas confirman que la presencia de Fe favorece la ART, que puede llegar a producirse a 600 °C, mientras que en el caso de las muestras dopadas con Al la ART asciende hasta ~920 °C. Cabe destacar que una vez comienza la transición de fase es necesario incrementar aún más la temperatura para conseguir la transición de fase completa del material. Por ejemplo, se ha observado que en la muestra Fe20 la fase rutilo comienza a ser dominante a temperaturas por encima de 710 °C mientras que en la muestra Al10 se necesita ascender hasta alrededor de 950 °C, siendo posible encontrar restos de anatasa a temperaturas algo superiores para ambos tipos de dopado. En el caso de las muestras dopadas con Al es posible obtener fases mixtas de anatasa/rutilo a temperaturas entre 900 y 1000 °C, lo que podría ser considerado para otros estudios ya que en algunos

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO_2 dopadas con Al y Fe

casos se ha observado que las muestras de TiO_2 con mezcla de fases presentan mejores propiedades fotocatalíticas que las fases individuales [10, 194].

Además del tipo de dopante, su concentración catiónica también modifica el proceso ART, como se puede ver en la Figura 4.16. Por ejemplo, las muestras dopadas con un 10, 20 y 30 % cat. de Al empiezan a cambiar de fase a 920, 880 y 860 °C, respectivamente, mientras que en las dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe la temperatura de inicio de la ART desciende de 650 a 600 °C.

Los resultados mostrados han dado lugar a la presentación de una patente (OEPM P201400722 [18]) centrada en la síntesis de TiO_2 dopado con Al o Fe con control cuantitativo de fase.

4.6.2. ART inducida mediante irradiación láser

Además de la “inducción térmica” de la ART, también es posible inducir la transición de fase mediante la irradiación láser. Como se ha dicho al principio del Apartado 4.2.3.1, por medio de una serie de filtros neutros es posible controlar la intensidad láser con la que irradiamos la muestra durante la adquisición de espectros Raman o PL. Por esta razón, las medidas que se han mostrado hasta ahora han sido realizadas con una intensidad láser reducida en un factor 0,1, siendo éste el valor óptimo para evitar la transición de fase durante las medidas.

Por el contrario, en este caso, el estudio va a estar centrado en el efecto producido por la irradiación láser en las muestras de anatasa dopadas con Al y Fe previamente caracterizadas, induciendo la transición de fase deliberadamente.

4.6.2.1. Efecto de la irradiación láser en los espectros Raman

Para observar cómo afecta la intensidad del láser UV a los espectros Raman de las muestras de nanopartículas se han realizado los experimentos variando la intensidad aplicando filtros neutros que la reducen en factores 0,50, 0,25 y 0,10, como se puede observar en las Figuras 4.17 a) y b) que corresponden a los espectros Raman de las muestras de $\text{TiO}_2(\text{A})$ dopadas con 10 % cat. de Al y 10 % cat. de Fe, respectivamente, adquiridos con un láser UV de 325 nm variando su intensidad.

En la Figura 4.17 a) se muestra un ejemplo del comportamiento de los espectros Raman en función de la intensidad láser observado para las muestras dopadas con Al. En primer lugar, se puede apreciar que los espectros Raman obtenidos sin la aplicación

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

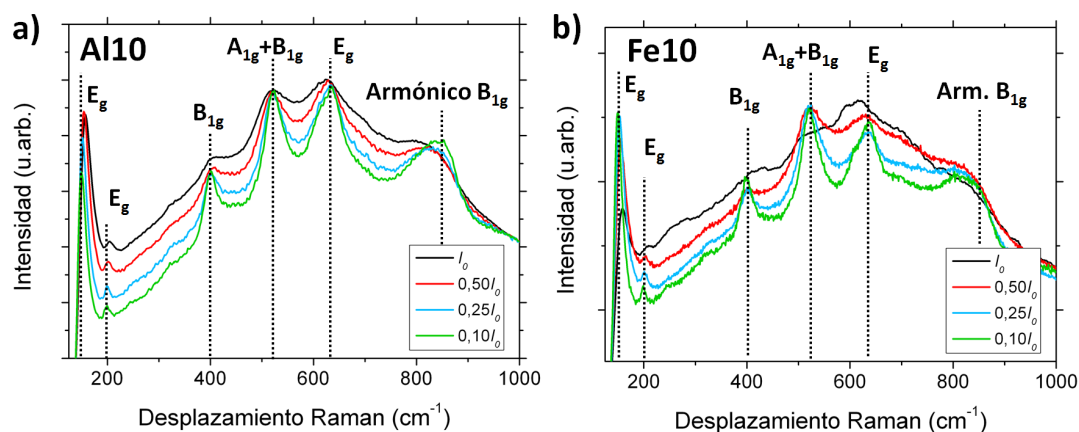


Figura 4.17: Espectros Raman UV de muestras de nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con a) 10 % cat. de Al, y b) 10 % cat. de Fe, en los que se ha variado la intensidad láser (I_0) en factores de reducción 0,50, 0,25 y 0,10.

de filtros para reducir la intensidad I_0 , son espectros que se caracterizan por tener los máximos de dispersión con gran anchura y poco definidos. A pesar de la anchura de los modos, se pueden observar ligeros desplazamientos siendo los modos de simetría E_g los más sensibles a la variación de la intensidad del láser. Por ejemplo, los modos E_g (150 cm⁻¹) y E_g (198 cm⁻¹) se desplazan hacia energías mayores a medida que se incrementa la intensidad del láser, mientras que el modo E_g (640 cm⁻¹) sigue una evolución opuesta desplazándose hacia energías menores. Estos desplazamientos pueden llegar a superar los 10 cm⁻¹ en el caso del modo E_g (640 cm⁻¹) desplazándose hasta 624 cm⁻¹. El modo B_{1g} (400 cm⁻¹) se desplaza ligeramente hacia mayores energías, mientras que el modo $B_{1g} + A_{1g}$ (523 cm⁻¹) aparentemente mantiene su posición en todos los casos. También se puede comprobar en la Figura 4.17 a) que el modo complejo localizado en ~830 cm⁻¹, que tiene contribuciones del segundo armónico del modo B_{1g} (400 cm⁻¹) y vibraciones de enlaces Ti–O apicales, presenta cambios muy significativos, como un desplazamiento hacia menores energías a la vez que su intensidad relativa disminuye sensiblemente a medida que se incrementa la intensidad del láser.

El comportamiento observado en las muestras dopadas con Fe sigue una tendencia similar en los casos en los que se aplican filtros neutros para reducir la intensidad, como se puede observar en la Figura 4.17 b). Sin embargo, cuando no se aplican filtros, el espectro que se obtiene no presenta las características del espectro Raman de la fase anatasa del TiO₂. En general las contribuciones son muy poco definidas, de gran

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO₂ dopadas con Al y Fe

anchura y de baja intensidad. Sin embargo, en el caso de la muestra dopada con un 10 % cat. de Fe se pueden seguir identificando los modos E_g (150 cm^{-1}) y E_g (198 cm^{-1}) característicos de esta fase del TiO₂, mientras que en la muestra dopada con 20 % cat. de Fe estos modos son prácticamente indetectables después de pocos segundos de exposición. Estas observaciones sugieren que al irradiar con la intensidad máxima del láser se están generando cambios en la estructura cristalina de las nanopartículas de las muestras dopadas con Fe. Este efecto se analizará a lo largo de esta sección.

Para analizar en detalle el efecto producido por la irradiación láser se ha estudiado la evolución del modo E_g (150 cm^{-1}), característico de la fase anatasa del TiO₂, asociado a elongaciones simétricas de enlaces O–Ti–O en función de la intensidad del láser, del tipo de dopante y su concentración.

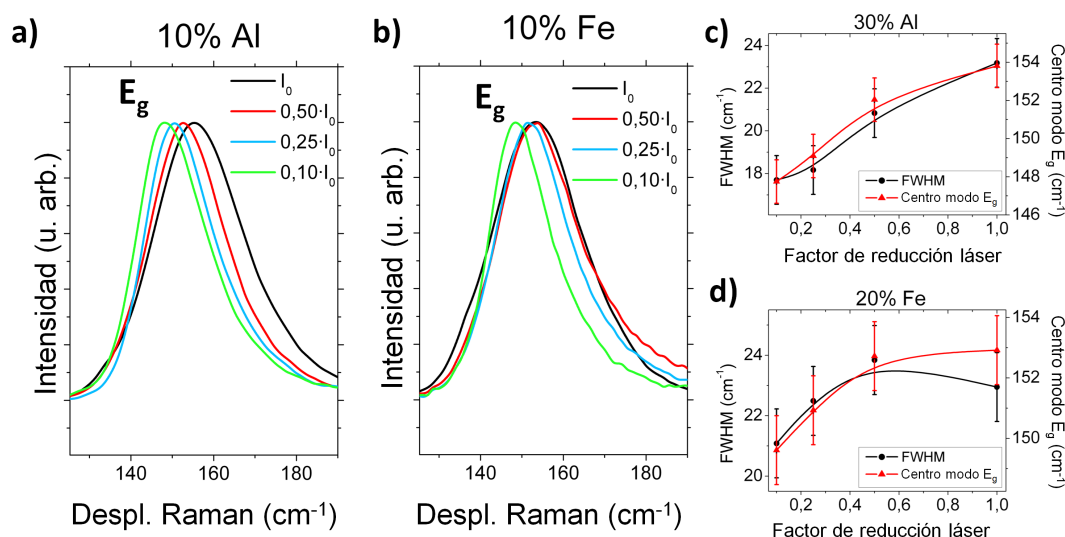


Figura 4.18: Variación del modo E_g (150 cm^{-1}) en el espectro Raman de la fase anatasa del TiO₂ en función de la intensidad láser UV para muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con a) 10 % cat. de Al, y b) 10 % cat. de Fe. Evolución de la FWHM y el centro del modo E_g (150 cm^{-1}) en función de la intensidad láser para las muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con c) 30 % cat. de Al, y d) 20 % cat. de Fe.

Como se ha dicho anteriormente, a medida que se incrementa la intensidad láser, los modos vibracionales en el espectro Raman tienden a ensancharse a la vez que se desplazan. Este comportamiento se puede asociar principalmente a efectos térmicos inducidos por la irradiación láser. En las Figuras 4.18 a) y b) está representada la región

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

comprendida entre 125 y 190 cm⁻¹ de los espectros Raman normalizados correspondientes a las muestras Al10 y Fe10. En la Figura 4.18 a) se puede observar que en la muestra de nanopartículas dopadas con Al la anchura a media altura del modo E_g aumenta de forma gradual, a la vez que el máximo se desplaza hacia mayores energías a medida que se incrementa la intensidad láser desde 0,1I₀ hasta I₀. Por otro lado, para las nanopartículas dopadas con Fe tanto el incremento de la FWHM como el desplazamiento del máximo del modo E_g sólo se producen hasta una intensidad de 0,5I₀, manteniéndose constante para intensidades superiores, como se puede comprobar en la Figura 4.18 b).

En las Figuras 4.18 c) y d) se muestra la evolución de la FWHM junto con la posición del máximo del modo E_g (150 cm⁻¹) para las muestras de Al30 y Fe20 respectivamente. De nuevo, en la muestra dopada con un 30 % cat. de Al se observa un incremento aproximadamente monótono de estos valores a medida que se incrementa la intensidad láser, mientras que en las muestras dopadas con un 20 % cat. de Fe se estabiliza para intensidades superiores a 0,5I₀. Este efecto puede estar relacionado con el proceso ART.

4.6.2.2. Evolución temporal del proceso ART

Con objeto de inducir la ART, las muestras se han irradiado con la máxima intensidad del láser UV de forma controlada durante distintos tiempos de exposición. Esto nos permitirá profundizar en el estudio de la evolución del proceso ART. Después de cada exposición se han vuelto a adquirir los espectros Raman en la misma zona reduciendo la intensidad hasta 0,1I₀.

En los espectros Raman de la Figura 4.19 a), correspondiente a la muestra TiO₂-np(A) antes y después de irradiar con un láser UV durante 5 h, se observa que han empezado a emerger nuevas contribuciones asociadas a la fase rutilo del TiO₂, marcadas con flechas rojas en torno a 240, 447 y 611 cm⁻¹. Esta modificación del espectro Raman en la muestra de TiO₂-np(A) confirma la transformación progresiva de la fase anatasa en la fase rutilo mediante la irradiación láser. Existen varias formas para cuantificar la proporción de anatasa/rutilo en las muestras con mezcla de estas fases. Como ejemplo, Lee *et al.* [217] calcularon la eficiencia de la transformación comparando las áreas de los modos Raman correspondientes a cada fase. Siguiendo un procedimiento similar, en este trabajo hemos adquirido espectros Raman de referencia a partir de polvo de nanopartículas de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ de forma individual, fijando el

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO_2 dopadas con Al y Fe

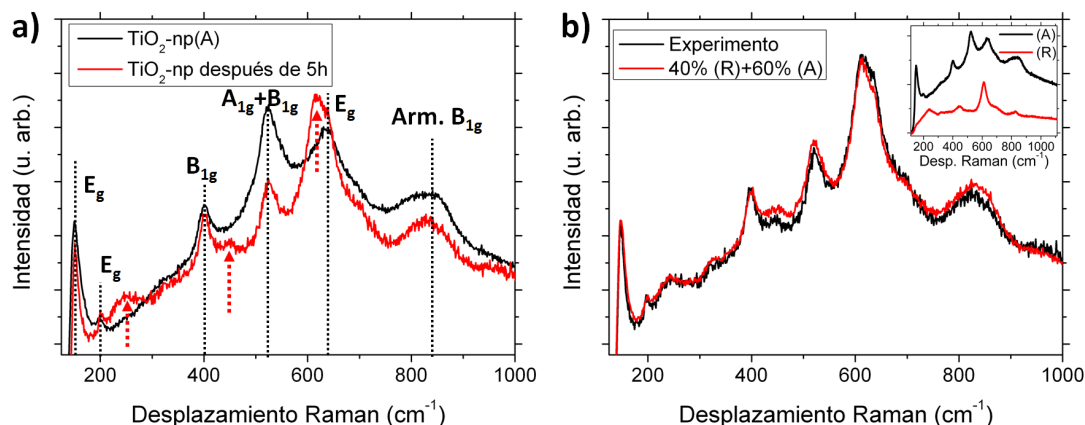


Figura 4.19: a) Espectros Raman UV de muestras de nanopartículas de anatasa pura antes y después de ser irradiadas de forma continua durante 5 h donde se han marcado con flechas la posición de los modos Raman asociados a la fase rutilo del TiO_2 ; b) Espectro Raman de muestras irradiadas 5h comparada con el espectro resultante de la combinación lineal de los espectros de referencia de las fases anatasa (A) y rutilo (R). Los espectros individuales de cada fase se encuentran representados en el recuadro de la Figura.

tiempo de exposición para tener una referencia de la eficiencia de la señal Raman de cada fase, obteniendo como resultado los espectros sin normalizar del recuadro de la Figura 4.19 b). La señal Raman procedente de nanopartículas de anatasa es entre 2 y 3 veces mayor que la señal de la fase rutilo. Los espectros característicos de cada fase se han combinado linealmente, teniendo en cuenta la diferente respuesta que presentan, hasta conseguir que reproduzcan el espectro obtenido experimentalmente, como se puede observar en la Figura 4.19 b). De esta forma se puede obtener una estimación del porcentaje de cada fase. Éste método ha sido verificado previamente por medio de una serie de muestras cuya relación de fases anatasa/rutilo es conocida. De acuerdo a este procedimiento, se ha estimado una relación de un 40 % rutilo frente a un 60 % de anatasa en la muestra de $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$, después de ser irradiada con un láser UV durante 5 horas. De esta forma, es posible conseguir fases mixtas de TiO_2 con un contenido específico de anatasa/rutilo controlando el tiempo de exposición láser.

Del mismo modo se han estudiado los espectros Raman de las muestras dopadas con Al y Fe irradiadas con un láser UV con el fin de analizar la evolución de la transición de fase en función de la concentración de dopante y el tiempo de irradiación. En el caso de las muestras dopadas con Al se observa un comportamiento distinto al observado

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

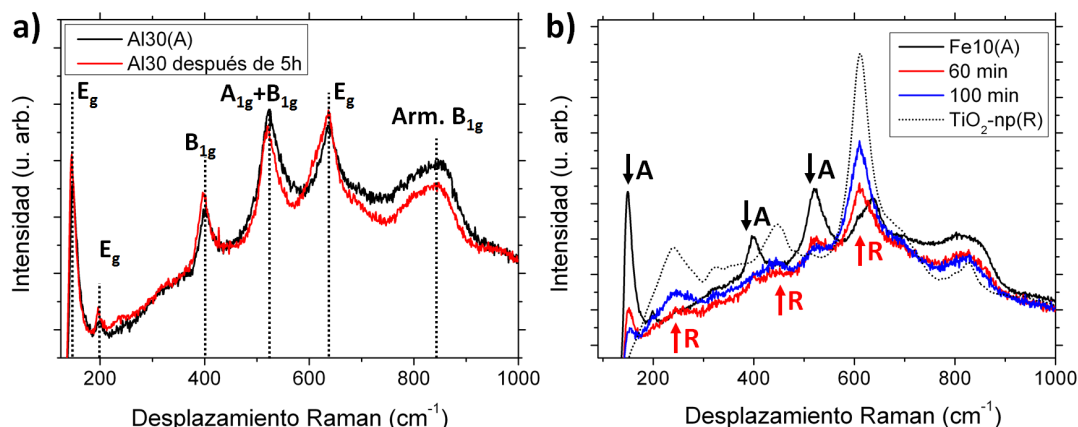


Figura 4.20: a) Espectros Raman de muestras de nanopartículas de anatasa dopada con 30 % cat. de Al antes y después de ser irradiadas de forma continua durante 5 h con la máxima intensidad láser (I_0); b) Espectros Raman de muestras de nanopartículas de anatasa dopada con 10 % cat. de Fe antes y después de ser irradiadas de forma continua durante 60 y 100 minutos, junto con el espectro Raman de nanopartículas de TiO₂ (rutilo) de referencia (TiO₂-np(R)). Las flechas indican la posición de los modos característicos de la fase anatasa (A) y rutilo (R).

en las muestras de TiO₂-np(A) sin dopar. No se han observado evidencias de ART en ninguna de las muestras dopadas con Al analizadas (Al10, Al20 y Al30) incluso después de irradiar la superficie durante más de 5 horas, como se observa en la Figura 4.20 a), lo que indica que el dopado con Al inhibe la transición de fase. Sólo se observan pequeños desplazamientos de algunos modos vibracionales como el modo B_{1g} + A_{1g} (523 cm⁻¹), un incremento de la intensidad relativa del modo E_g (640 cm⁻¹) y una leve disminución de la intensidad relativa del modo en torno a 830 cm⁻¹.

En el caso de las muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con Fe, se ha observado que la transición de fase generada al emplear la máxima intensidad láser es mucho más rápida que en las muestras de TiO₂-np(A). Como se puede observar en la Figura 4.20 b), correspondiente a muestras de nanopartículas dopadas con un 10 % cat. de Fe, al cabo de 60 minutos de exposición ya es posible distinguir de forma clara la forma espectral de la fase rutilo del TiO₂, que se caracteriza principalmente por el modo vibracional de simetría A_{1g} en 611 cm⁻¹. El espectro característico de nanopartículas de la fase rutilo del TiO₂ se ha incluido en la Figura 4.20 b) como referencia. En la Figura 4.20 b) se puede observar que a la vez que aumenta la intensidad relativa de

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO₂ dopadas con Al y Fe

los modos asociados a la fase rutilo, los modos asociados a la fase anatasa disminuyen drásticamente su señal, indicando que la presencia de Fe favorece la transición de fase por medio de la irradiación láser. Empleando el método de cuantificación anteriormente descrito, en los espectros de la Figura 4.20 b) se ha estimado una proporción de 64 % de rutilo al irradiar durante 60 minutos. Estos efectos son aún más pronunciados en la muestra de Fe10 sometida a 100 minutos de exposición láser UV, donde los modos asociados a la fase anatasa del TiO₂ prácticamente han desaparecido, habiéndose completado la transición de fase en un 82 %.

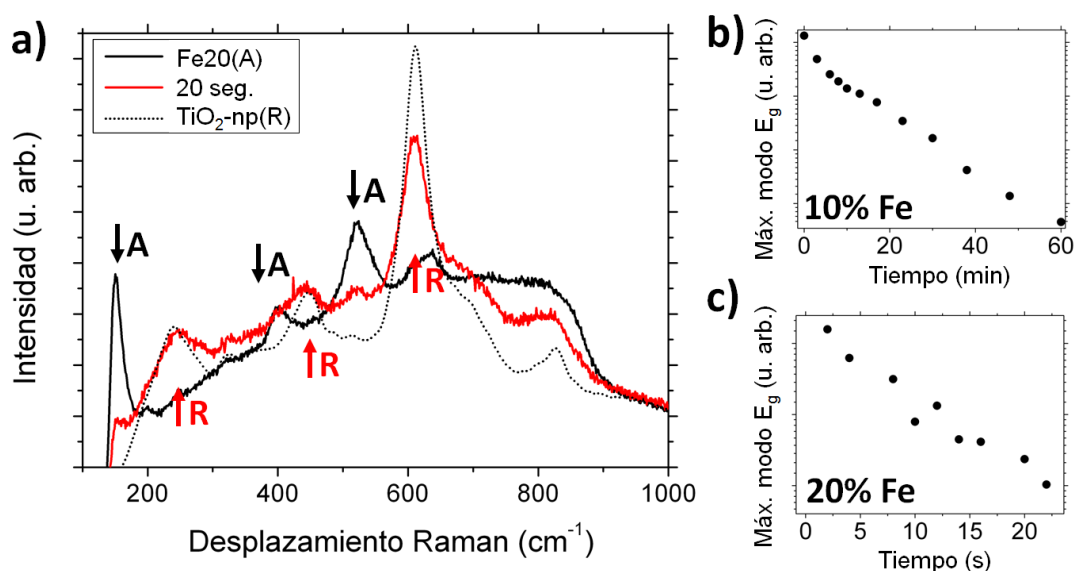


Figura 4.21: a) Espectros Raman de muestras de nanopartículas de anatasa dopada con 20 % cat. de Fe antes y después de ser irradiadas con la máxima intensidad láser (I_0) de forma continua durante 20 segundos junto con el espectro Raman de nanopartículas de rutilo de referencia; Evolución de la intensidad del modo E_g (150 cm⁻¹) en función del tiempo de irradiación de muestras dopadas con: c) 10 % cat. de Fe, y d) 20 % cat. de Fe.

En cuanto a las muestras de nanopartículas dopadas con un 20 % cat. de Fe, podemos observar un comportamiento similar, aunque la ART sucede de un modo significativamente más rápido, como se aprecia en la Figura 4.21 a), donde la transición de fase se ha completado en un 88 % al cabo de alrededor de 20 segundos de exposición al láser. Para analizar en detalle la cinética de la transición de fase se ha estudiado la evolución del modo vibracional E_g (150 cm⁻¹) a lo largo del tiempo durante el proceso ART. La intensidad relativa de este modo disminuye progresivamente a lo largo del tiempo a la

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

vez que aparecen modos vibracionales en 240, 447, 611 y 827 cm⁻¹. En las Figuras 4.21 b) y c) se muestra cómo disminuye la intensidad, en escala logarítmica, del máximo asociado al modo E_g (150 cm⁻¹) de la fase anatasa en función del tiempo de irradiación para muestras de nanopartículas dopadas con 10 y 20 % cat. de Fe respectivamente. En estos casos se ha considerado que la ART se estabiliza cuando el modo E_g (150 cm⁻¹) alcanza un valor mínimo a partir del cual la sensibilidad del sistema es insuficiente para medir cambios en la intensidad. Siguiendo este criterio la transición de fase para la muestra dopada con un 10 % cat. de Fe se estabiliza al cabo de aproximadamente 60–90 minutos, mientras que para las muestras dopadas con 20 % cat. de Fe la fase se puede considerar estable a partir en torno a 20 segundos de exposición, más de dos órdenes de magnitud inferior en comparación con las muestras con un 10 % cat. de Fe. En ambos casos, la ART es considerablemente más rápida en comparación con las muestras de anatasa sin dopar. En la Tabla 4.7 se encuentra la lista de muestras irradiadas con la máxima intensidad del láser y el % de rutilo observado tras diferentes tiempos de irradiación.

Tabla 4.7: Porcentaje estimado de transición a rutilo en muestras de TiO₂ (anatasa) puro y dopado con diferentes concentraciones de Al o Fe, irradiadas a máxima intensidad con un láser UV ($\lambda = 325$ nm). El % de transición se ha obtenido a partir de la combinación de espectros de referencia.

Muestra	Tiempo de irradiación	% Rutilo
TiO ₂ -np(A)	5 horas	60 %
Al10 Al20 Al30	5 horas	0 %
Fe10 100 min.	60 min.	64 %
Fe20 20 seg.	20 seg.	88 %

4.6.2.3. Estudio PL

Dado que la transición de fase anatasa–rutilo es un proceso irreversible, es posible estudiar *in situ* los efectos producidos por la irradiación láser en la señal de PL y correlacionarlo con los cambios en los espectros Raman obtenidos previamente. Para el

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO_2 dopadas con Al y Fe

estudio se han analizado las muestras de Fe20 debido a que el tiempo durante el que se produce la ART (decenas de segundos) es significativamente más rápido que Fe10 y $\text{TiO}_2\text{-np(A)}$, lo que facilita el estudio de la transición de fase.

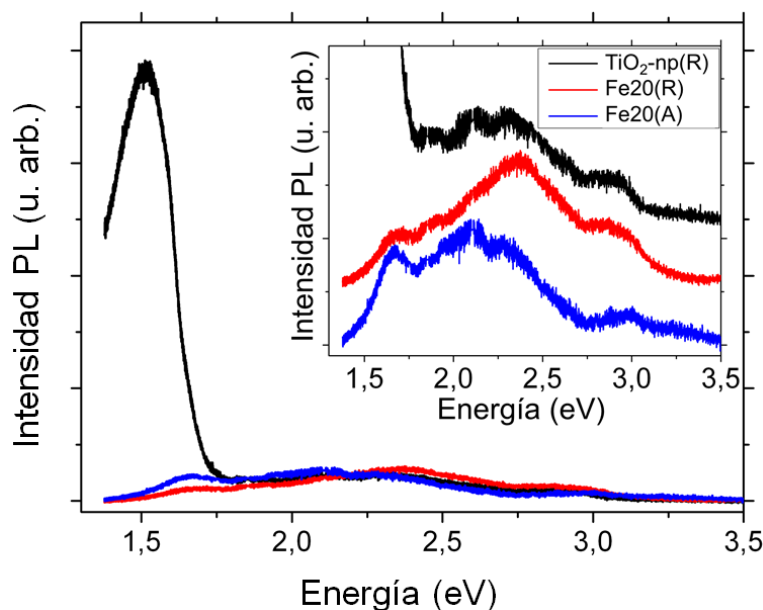


Figura 4.22: Espectros de PL, medidos a $T = 300$ K, de nanopartículas de anatasa dopadas con 20 % cat. de Fe antes (Fe20(A)) y después (Fe20(R)) de ser irradiadas durante 120 segundos con el láser UV. Se ha incluido como referencia el espectro de PL de una muestra de polvo de nanopartículas de la fase rutilo.

En la Figura 4.22 se muestra el espectro de PL correspondiente a las muestras de nanopartículas de anatasa dopadas con 20 % cat. de Fe antes y después de la irradiación láser UV empleando la máxima intensidad I_0 . También se ha incluido el espectro PL característico de nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo sin dopar ($\text{TiO}_2\text{-np(R)}$). En este caso el tiempo de exposición se ha incrementado hasta los 120 segundos con el objetivo de asegurar una transición de fase prácticamente completa en la muestra de Fe20. Después de la irradiación láser, el espectro de PL de esta muestra, que se analizó en la Figura 4.13 b), presenta cambios principalmente en la región del borde de banda, que se encuentra desplazado hacia menores energías como se puede comprobar en la Figura 4.22. Este efecto puede explicarse por el diferente intervalo de energías prohibidas para la anatasa (3,2 eV) y el rutilo (3,0 eV) a 300 K, lo que confirma el cambio de fase. Además, la intensidad relativa de la emisión en torno a 1,66 eV, que ha sido atribuida

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

a iones Fe^{3+} en coordinación tetraédrica, disminuye en la zona irradiada que se ha transformado en rutilo, como se aprecia en la Figura 4.22. Por otro lado, la emisión en torno a 2,35 eV, asociada con los defectos de oxígeno, aumenta su intensidad relativa tras la irradiación láser. La señal de PL procedente de nanopartículas de la fase rutilo del TiO_2 , también mostrado en la Figura 4.22 como referencia, está dominada por la emisión localizada en 1,5 eV, característica de la fase rutilo, que se asocia a defectos intersticiales de Ti^{3+} como se ha estudiado previamente en la Sección 3.2.1 del Capítulo 3. En las muestras de Fe20 irradiadas no se observan estas contribuciones.

4.6.2.4. Estudio XAS

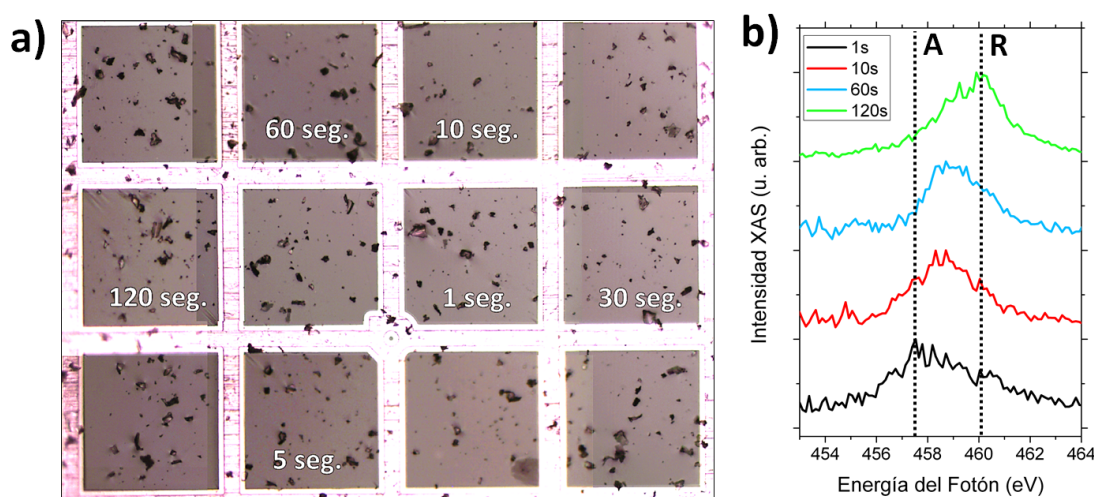


Figura 4.23: a) Imagen obtenida con microscopio óptico de nanopartículas de Fe20 depositadas sobre una rejilla TEM de malla cuadrada de $300\ \mu\text{m}$ de lado. El tiempo indicado representa el tiempo medio empleado en irradiar los aglomerados de nanopartículas de la región correspondiente para su posterior análisis; b) Espectros XAS en modo SXTM de los estados e_g del borde $\text{Ti}(2p)L_3$ en función del tiempo de irradiación láser (de 1 a 120 segundos) para muestras de Fe20.

La alta sensibilidad a las propiedades químicas y estructura electrónica que provee la espectroscopía de absorción de Rayos-X (XAS) ha permitido estudiar los efectos de la irradiación láser producidos de forma local en las muestras dopadas con hierro. Los experimentos han sido realizados en el laboratorio TwinMic, localizado en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra, sobre muestras de Fe20 previamente irradiadas durante tiempos controlados. Las muestras analizadas se han depositado previamente

4.6 Estudio de la ART en nanopartículas de TiO_2 dopadas con Al y Fe

en rejillas de TEM de malla cuadrada de $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ como la que se muestra en la Figura 4.23 a), donde se pueden observar aglomerados de nanopartículas. Para los experimentos se seleccionaron aglomerados con dimensiones del orden de $\sim 100\ \text{nm}$ irradiados con luz láser UV durante periodos de tiempo que oscilan entre 1 y 120 segundos en diferentes regiones de la rejilla de TEM, como se observa en la Figura 4.23 a). Las regiones irradiadas se han localizado por medio de microscopía de transmisión de RX blandos (STXM), empleando un fotodiodo como detector de los RX transmitidos para generar los espectros XAS [118]. En la Figura 4.23 b) se muestran los espectros XAS del borde $\text{Ti}(2p)$ L_3 de regiones irradiadas durante 1, 10, 60 y 120 segundos. En el Apartado 3.3.2.1 del Capítulo 3 se analizaron las características del borde $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ donde el máximo de absorción asociado a los orbitales e_g , localizado en torno a 460 eV, se encuentra separado en dos contribuciones por efecto de las distorsiones de los octaedros TiO_6 . Dependiendo de la intensidad relativa entre ambas contribuciones de los orbitales e_g es posible determinar la fase cristalina, ya que la asimetría que posee es característica de cada fase del TiO_2 [218]. En particular, el máximo del estado doblete e_g del borde $\text{Ti}(2p)$ L_3 se encuentra a menor energía para la fase anatasa del TiO_2 , mientras que en el caso de la fase rutilo el máximo del doblete e_g se encuentra a energías mayores. Las posiciones aproximadas de los máximos característicos de ambas fases se encuentran marcadas en la Figura 4.23 b). Para las muestras de Fe20, podemos observar que el espectro XAS del doblete e_g empieza a transformarse para las regiones irradiadas durante 10 segundos y continúa modificándose a medida que se incrementa el tiempo de irradiación. El doblete e_g adquiere la forma esperada para la fase rutilo en las zonas irradiadas durante 120 segundos, lo que implicaría una transición completa.

4.6.2.5. Estudio TEM

Con el objetivo de conseguir información adicional relacionada con el orden generado durante la ART inducida por irradiación láser, se han llevado a cabo medidas de HRTEM en muestras de Fe20 irradiadas. La elaboración de las muestras es similar a la empleada anteriormente, depositándolas previamente sobre rejillas de TEM e irradiándolas posteriormente con el láser UV.

En la Figura 4.24 se muestra una imagen TEM correspondiente a nanopartículas de Fe20 irradiadas durante 10 segundos con la máxima intensidad láser. De acuerdo a

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

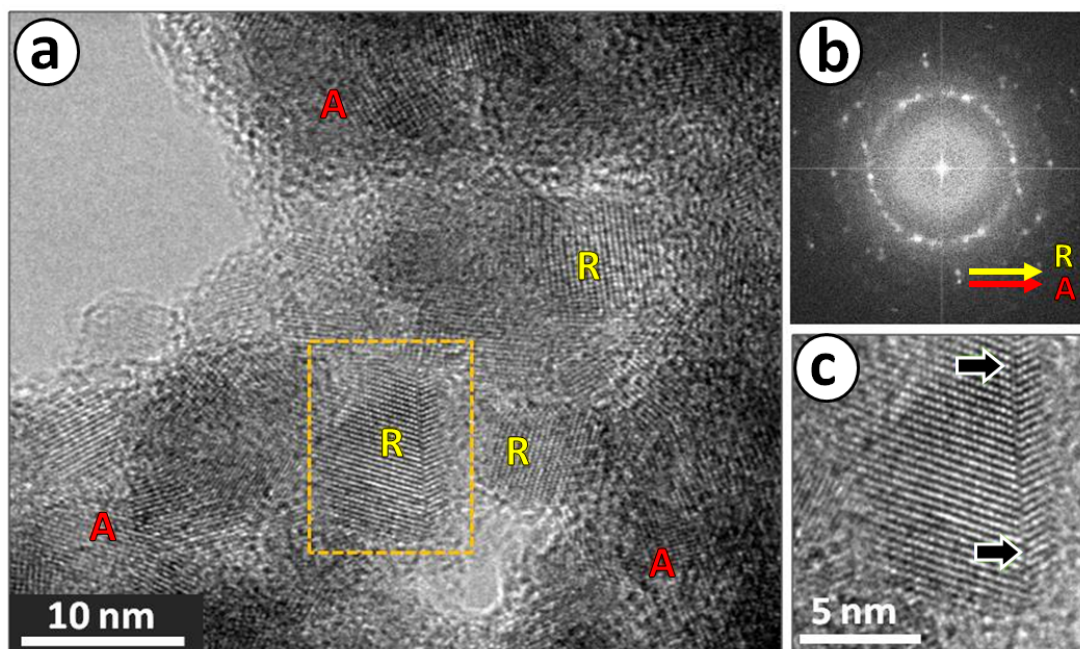


Figura 4.24: a) Imagen TEM de nanocristales de anatasa (A) y rutilo (R) en una muestra de Fe20 irradiada durante 10 segundos; b) Patrón FFT donde se han marcado con flechas los máximos de difracción que corresponden con las fases anatasa (A) y rutilo (R); c) Ampliación de la zona marcada con línea discontinua en a) donde se observa una macla indicada con flechas.

los resultados del Apartado 4.6.2.2, irradiando durante este periodo de tiempo la inducción de la ART en las muestras Fe20 es parcial. Como resultado, se han identificado fases mixtas anatasa/rutilo al analizar una región con nanopartículas aglomeradas. La imagen FFT de la Figura 4.24 b) muestra puntos (marcados con flechas) que corresponden a la fase rutilo (R) y anatasa (A), y anillos difusos a menores ángulos, que sugieren la presencia de cristales orientados de forma aleatoria en las muestras irradiadas. Analizando de forma detenida los patrones FFT, es posible identificar las fases anatasa (A) y rutilo (R) del TiO_2 en diferentes regiones de la Figura 4.24 a). De forma ocasional es posible observar maclas en algunas de las nanopartículas de rutilo, como se observa en la región marcada con flechas de la Figura 4.24 c) correspondiente a una nanopartícula de 5 nm. Estos resultados preliminares de TEM pueden confirmar la influencia de la presencia de maclas durante la ART, como ha sido propuesto por diferentes autores [219, 220, 221].

4.6.3. Control local de la transformación de fase

Una vez que la ART se ha estudiado detenidamente en función del tipo de dopante (Al o Fe), su concentración y la intensidad de la radiación láser UV, se ha podido comprobar que para nanopartículas de anatasa pura y dopadas con Fe es posible inducir la transición de fase por medio de la irradiación láser UV. También se ha comprobado que la fase rutilo generada mediante la irradiación láser permanece estable. En este apartado se genera la transformación de fase de muestras de Fe20 desplazando el láser UV de forma controlada sobre la superficie de una pastilla formada por polvo de nanopartículas compactado. Esto nos va a permitir modificar la fase con control espacial sobre la superficie irradiada, siguiendo un patrón de irradiación preestablecido. Además, en función del tiempo de irradiación podemos generar la ART total o parcialmente, dando lugar en este último caso a fases mixtas anatasa/rutilo. Estos resultados han dado lugar a una patente (OEPM P201400759 [17]) basada en el control espacial y cuantitativo de la fase en la superficies de TiO_2 . De esta forma, se podrían explotar las diferentes propiedades ópticas y electrónicas que poseen las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , lo que presenta gran interés para la fabricación de micro-dispositivos optoelectrónicos [7, 10].

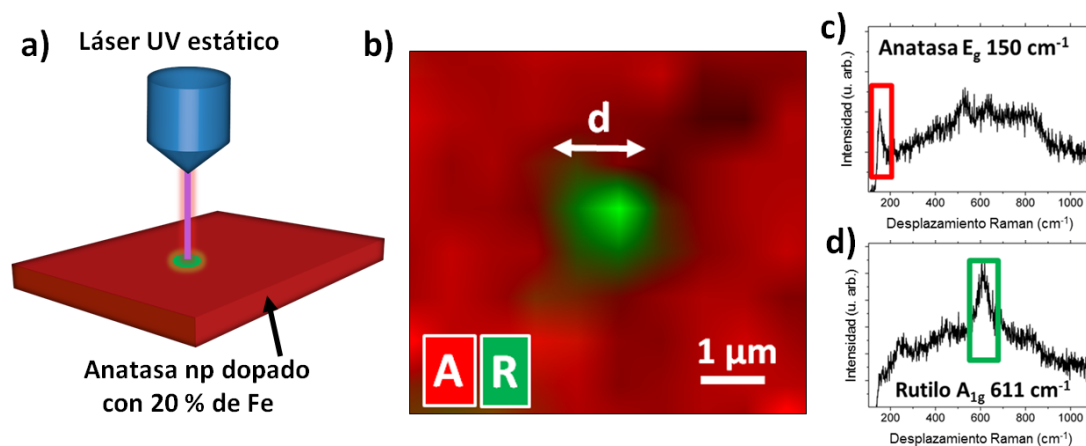


Figura 4.25: a) Esquema experimental empleado para realizar la transformación y detección de la fase local; b) Mapa de fases de la muestra Fe20 alrededor del punto que ha sido irradiado durante 60 segundos, donde el color verde representa la fase rutilo y el rojo la fase anatasa asociada a la intensidad de los modos A_{1g} ($611\ \text{cm}^{-1}$) y E_g ($150\ \text{cm}^{-1}$) de cada fase, respectivamente; Espectros Raman obtenidos en: c) un punto aleatorio de la zona roja (anatasa), y d) en el centro del punto verde (rutilo).

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

En la Figura 4.25 a) está representado esquema experimental para inducir la transformación de fase local sobre las muestras de Fe. En la Figura 4.25 b) se muestra el mapa de fases de una zona de la muestra de Fe20 irradiada con la máxima intensidad láser durante 60 segundos de forma continua, enfocando el láser UV en un punto de la superficie de la muestra de forma estática. Para obtener el mapa de fases se han adquirido espectros Raman empleando una intensidad láser reducida ($0,1I_0$), después de la irradiación láser, barriendo la muestra en un área cuadrada de aproximadamente $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ alrededor del área expuesta al láser, en pasos de $0,25\mu\text{m}$ en las direcciones X e Y. En los resultados del mapeado (Figura 4.25 b)) se observa que la transformación de fase se ha conseguido de forma local solamente en el punto irradiado, mientras que la zona de alrededor se mantiene la fase inicial anatasa. Para formar el mapa de fases de la Figura 4.25 b) se ha empleado como máximo identificativo de cada fase el modo E_g (150 cm^{-1}) para la fase anatasa y el modo A_{1g} (611 cm^{-1}) para la fase rutilo, como se muestran en los espectros obtenidos a partir del mapa de fases en las Figuras 4.25 c) y d), respectivamente. Se realizó el mismo proceso en diferentes áreas de la muestra de Fe20 obteniendo resultados similares, donde la resolución espacial de transición de fase local es de aproximadamente $\sim 1\mu\text{m}$, como se aprecia en la Figura 4.25 b), incluso teniendo en cuenta que el *spot* del láser llega a superar los $\sim 2\mu\text{m}$ de diámetro. Esto se puede deber a que la intensidad del láser tiene un perfil de tipo Gaussiano, haciendo más efectiva la ART en el centro de la región enfocada.

Bajo estas condiciones, el sistema empleado puede modificar de forma controlada la fase local en la superficie de las muestras, barriendo la superficie en áreas con formas o patrones predefinidos de mayor complejidad y resolución micrométrica. Además, como hemos visto previamente, la relación anatasa/rutilo se puede controlar variando el tiempo de la irradiación láser, de modo que genere la ART total o parcialmente.

En la Figura 4.26 a) se muestra un patrón prediseñado con forma de “T”. El patrón se genera desplazando el porta-muestras en pasos de $0,25\mu\text{m}$ en las dos direcciones X e Y, irradiando con el láser dentro del área poligonal prediseñada empleando la máxima intensidad láser (I_0) durante 120 segundo en cada punto del patrón, como se muestra en el esquema de la Figura 4.26 b). Posteriormente se ha barrido en torno al área impresa de $15 \times 20 (\mu\text{m})^2$ para obtener el mapa de fases de la Figura 4.26 c) utilizando una intensidad láser reducida ($0,1I_0$), donde a partir de los espectros característicos de

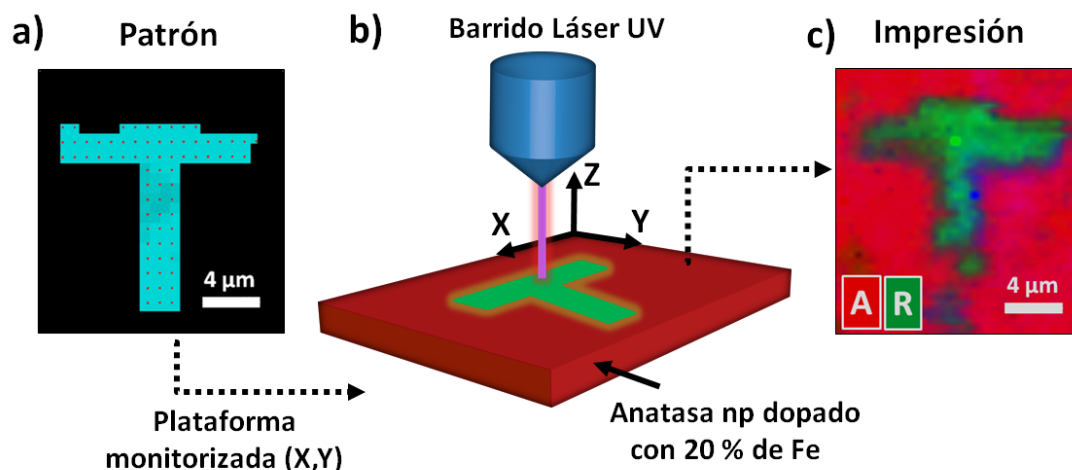


Figura 4.26: a) Patrón prediseñado con forma de “T”; b) Esquema del sistema de barrido para la micro-impresión láser del patrón diseñado; c) Mapa de fases del patrón impreso en la superficie de la muestra de Fe20.

cada fase (Figuras 4.25 c) y d)) la fase rutilo generada mediante la irradiación (en color verde) presenta la forma esperada según el patrón prediseñado.

Siguiendo un procedimiento similar se ha diseñado un patrón con el motivo “ART” como se muestra en la Figura 4.27 a). En la Figura 4.27 b) se muestra el mapa de fases adquirido a partir de los modos E_g (150 cm^{-1}) y A_{1g} (611 cm^{-1}) identificativos de la fase anatasa (rojo) y rutilo (verde), respectivamente. En la Figura 4.27 c) se muestra una imagen correspondiente al ratio entre los modos A_{1g} (611 cm^{-1})/ E_g (150 cm^{-1}) con el objetivo de identificar con mayor contraste las regiones que han transitado a rutilo. En general se puede comprobar que el patrón “ART” se ha conseguido imprimir de forma satisfactoria. En algunas regiones, como en el caso de la letra “R”, la transformación de fase parece que no se ha completado. La razón puede ser porque en esta región la superficie de la pastilla de Fe20 presenta cierta rugosidad, lo que provoca que el haz láser no se encuentre perfectamente enfocado durante todo el proceso de impresión. Por lo tanto, es importante tener una muestra poco rugosa para conseguir patrones bien definidos, así como un sistema óptico con un *spot* láser de menor dimensión que podría mejorar la resolución y precisión de la impresión láser.

Además del láser UV ($\lambda = 325\text{ nm}$), también se ha empleado un láser VIS ($\lambda = 633\text{ nm}$) para comprobar si se puede generar la transición de fase. Los primeros resultados

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

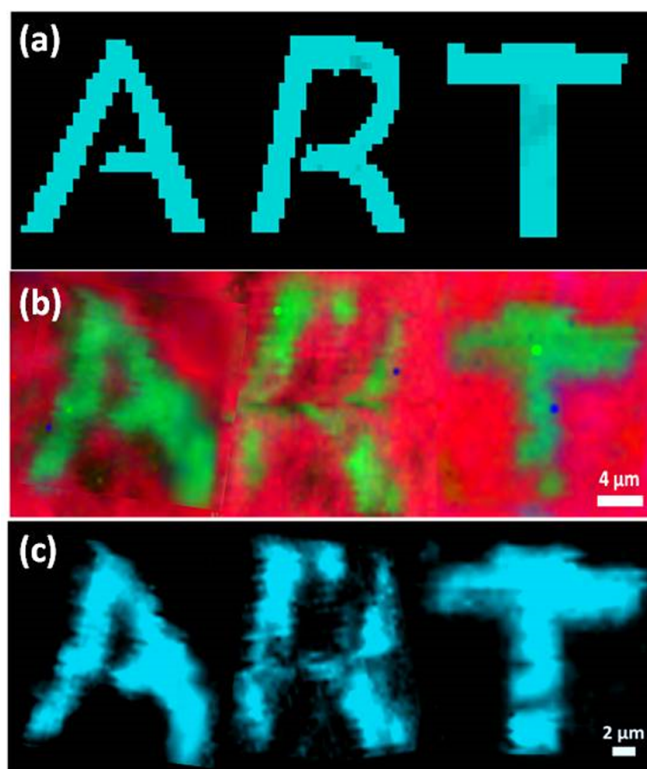


Figura 4.27: a) Patrón prediseñado con forma de “ART” irradiado sobre una muestra de Fe2O₃; b) Mapa de fases utilizando la intensidad los modos característicos A_{1g} (611 cm⁻¹) y E_g (150 cm⁻¹) de las fases rutilo y la anatasa del TiO₂, respectivamente; c) Imagen Raman obtenida a partir de la relación de los modos A_{1g}(611 cm⁻¹)/E_g(150 cm⁻¹).

indican que la transición de fase también se puede inducir usando un láser VIS, aunque se han observado algunas diferencias en el proceso. El uso de cada láser implica diferentes parámetros, como una diferente profundidad de penetración, de alrededor de 200 nm para el láser UV y más de 1 μm para el láser VIS, resolución espacial del sistema óptico, además de una diferente cinética en la transición ART. Empleando el láser VIS también debería ser posible modificar la fase local de forma masiva (a mayor profundidad) dependiendo del tipo de funcionalización deseada. De esta forma, un control apropiado de la fase del TiO₂ en superficie, como el descrito en este Capítulo, puede ayudar y facilitar el diseño de micro-dispositivos basados en TiO₂.

4.7. Discusión del estudio de la ART

Existen diversos factores que afectan a la estabilidad de la fase antasa. El tamaño de grano, la morfología o relación de aspecto, atmósfera (durante o después del crecimiento) o porosidad, son algunos de los factores más determinantes [7]. En la literatura se pueden encontrar diversos trabajos en los que se ha observado que la temperatura a la que comienza la ART se encuentra alrededor de 550 °C para nanopartículas [222, 223]. Sin embargo, a pesar de que la transformación de fase usualmente se da en un rango de temperaturas en torno a 600–700 °C [7], se conoce que existe un tamaño crítico (~ 10 nm) a partir del cual la fase anatasa es termodinámicamente más estable que la fase rutilo [52, 53]. En la literatura se pueden encontrar estrategias para estabilizar la fase anatasa basadas en las modificaciones superficiales. En 2004 Barnard *et al.* [54] descubrieron, mediante cálculos DFT, que la presencia de hidrógeno en la superficie de TiO_2 (anatasa) puede incrementar su estabilidad térmica. Posteriormente, Etacheri *et al.* [224] consiguieron estabilizar la fase anatasa hasta llegar a los 900 °C modificando la superficie de TiO_2 (anatasa) con H_2O_2 , lo que provoca un incremento en la fuerza de los enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ superficiales. En nuestro caso, hemos observado que la anatasa se puede estabilizar a mayores temperaturas (800 °C) para muestras de nanopartículas. Sin embargo, un método más selectivo para controlar la fase es mediante la incorporación de dopantes metálicos. Los dopantes pueden favorecer o inhibir la ART en función del sitio que ocupen dentro de la red y los defectos estructurales generados. En ocasiones los dopantes pueden reducir la movilidad de los átomos de la red impidiendo los desplazamientos necesarios para la formación de la fase rutilo, y en otras pueden favorecer la transformación en rutilo debido a una relajación de los enlaces $\text{Ti}-\text{O}$ o favoreciendo la nucleación tras la segregación de óxidos asociados a los dopantes [7, 195].

En nuestro caso, los análisis Raman UV indican variaciones de orden en la superficie de las nanopartículas en función del dopante. El comportamiento observado en el modo de 850 cm^{-1} sugiere que la presencia de Al fortalece, y Fe debilita, los enlaces $\text{Ti}-\text{O}$ apicales, lo que puede estar relacionado con la inhibición, o promoción, de la ART observada. Además, los resultados de XPS confirman el mayor contenido de Ti^{3+} en la superficie de las nanopartículas dopadas con Al en comparación con las dopadas con Fe. Esta inhibición de la ART observada en las muestras dopadas con Al, iniciando la transformación a 920 °C, sugieren una mayor estabilidad de defectos superficiales

4. Nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

[216]. Los intersticiales de Ti³⁺ generalmente favorecen la estabilidad de la fase anatasa limitando desplazamientos atómicos en la red [7], lo que también podría justificar que la ART comience a 800 °C en las muestras sin dopar, puesto que también han mostrado una gran concentración de Ti³⁺. La superior estabilidad de las muestras dopadas con Al también podría deberse a defectos intersticiales de Al³⁺. Pese a que el Al normalmente se incorpora en la red cristalina del TiO₂ mediante la sustitución catiónica de iones Ti⁴⁺ por iones Al³⁺ [128, 225], varios autores [205, 212] han observado que los iones de Al³⁺ también pueden ocupar posiciones intersticiales entre unidades octaédricas TiO₆ en TiO₂, sobre todo con altas concentraciones de dopante. Sin embargo, se ha observado una leve reducción de la temperatura de inicio la ART a medida que se aumenta el contenido del dopante. Pese a que en los patrones de XRD obtenidos durante la inducción térmica de la ART no se han observado óxidos o fases secundarias asociadas a los dopantes, esto podría deberse a la precipitación del exceso de dopantes (Al o Fe) facilitando así la transición de fase [195].

El estudio Raman realizado en función de la intensidad de irradiación láser UV muestran la gran sensibilidad de los modos vibracionales a la intensidad láser incrementando su anchura y desplazando su posición. El modo E_g (150 cm⁻¹) es el modo vibracional más sensible a los efectos térmicos generados desplazándose hacia mayores energías a medida que aumenta la intensidad del láser [203]. Sin embargo, el comportamiento observado entre las muestras dopadas con Al y dopadas con Fe es diferente. Las muestras dopadas con Fe sometidas a la máxima intensidad (*I*₀) y a 50 % de la intensidad total (0,5*I*₀) no modifican la anchura ni la posición del modo E_g (150 cm⁻¹). Este efecto puede indicar que para intensidades superiores a 0,5*I*₀ no se está incrementando la temperatura local de la muestra [203]. En este caso, la energía transferida por medio de la irradiación láser podría estar siendo empleada en otros procesos físicos, probablemente asociados con la rotura de enlaces y desplazamientos de átomos involucrados en la transformación reconstructiva ART, donde se requiere que 7 de los 24 enlaces Ti–O por celda unidad de la fase anatasa se rompan a la vez que se desplacen los átomos de Ti y O en la red para formar la fase rutilo del TiO₂ [226]. Posteriormente se ha comprobado que la fase local en la superficie de la pastilla se ha transformado en rutilo en un 88 % tras irradiar durante un periodo continuo de 20 segundos en las muestras dopadas Fe20, un 82 % al cabo de 10 minutos en Fe10 y sólo un 60 % en las muestras sin dopar tras 5 horas de exposición continuada. De esta forma, el Fe reduce el tiempo

de transición hasta en 3 órdenes de magnitud, en el caso de las muestras dopadas con un 20 % cat. de Fe. Los espectros Raman de las muestras dopadas con Al no mostraban signos de una transformación de fase salvo.

Sin embargo, de acuerdo a los resultados de XAS, la cinética del proceso ART parece ser ligeramente más lenta que la descrita por medio de la espectroscopía Raman. Esto podría deberse a la diferente sensibilidad en profundidad asociada a cada técnica, siendo la espectroscopía Raman UV mucho más sensible a la superficie que la espectroscopía XAS obtenida por SXTM. Esto podría indicar que, en el caso de las muestras Fe20, la transformación de fase se inicia en la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante la ART inducida mediante láser se ha realizado en aglomerados de nanopartículas aislados para poder realizar las medidas XAS. Mientras que para las medidas Raman las nanopartículas se encuentran compactadas en forma de pastillas, lo que podría influir también en la cinética de la transformación de fase.

Tras inducir la ART mediante irradiación láser UV, se observó una disminución de la intensidad relativa de las emisiones asociadas a Fe^{3+} (1,66 eV) en el espectro de PL de las muestras Fe20. En los espectros de luminiscencia no se observaron las emisiones del IR características de intersticiales de Ti^{3+} en rutilo (1,5 eV), pese a que las emisiones asociadas a las V_O de la fase rutilo, en torno a 2,4 eV, incrementan su intensidad relativa. En la literatura se pueden encontrar estudios donde se ha observado la reducción de Fe^{3+} en Fe^{2+} bajo radiación UV mediante un proceso de excitación de electrones de valencia hacia orbitales 3d vacíos en Fe^{3+} [38, 227]. Zhang *et al.* [199] observaron que la emisión de 1,66 eV en TiO_2 se reduce drásticamente en presencia de iones de Fe^{2+} . Por lo tanto, la disminución de la intensidad relativa de la emisión de 1,66 eV en el espectro de PL observado en la región sometida a la irradiación láser puede ser debido a una reducción de iones Fe^{3+} en Fe^{2+} durante el proceso ART, favoreciendo a su vez la formación de V_O . Como se ha mencionado previamente, la presencia de Fe acelera significativamente la ART generada mediante irradiación láser. La creación de V_O a través de la reducción de iones Fe^{3+} en Fe^{2+} por medio de la irradiación, o la interacción de iones Fe^{3+} con Ti^{3+} , también ha sido observado por diferentes autores [38, 228, 229]. Por lo tanto, el ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, el contenido de Ti^{3+} y V_O son variables a tener en cuenta durante el estudio de la ART.

Algunos autores justifican esta promoción del proceso ART en presencia de Fe debido a un incremento de los efectos térmicos foto-inducidos por la formación de bandas de

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

defectos dentro del intervalo de energías prohibidas del TiO_2 , lo que podría incrementar la absorción óptica durante la irradiación de las nanopartículas de anatasa dopadas con Fe [133, 199, 217]. Lee *et al.* [217] sugieren que la energía de activación requerida para la transformación de fase anatasa-rutilo es menor en las muestras dopadas con Fe debido a formación de niveles de defectos asociados al dopado con Fe, lo que incrementa el calentamiento térmico bajo irradiación láser. De acuerdo con nuestros resultados, la presencia de Fe promueve la transición de fase del TiO_2 , pero no se han observado evidencias de un incremento del calentamiento térmico en los espectros Raman UV obtenidos durante la ART. Ricci *et al.* [230] proponen un mecanismo de transformación de fase controlada por irradiación láser, donde la ART se produce por diversos mecanismos de absorción y desorción de oxígeno en la superficie del TiO_2 (anatasa). En ese caso la ART es activada térmicamente mientras que la irradiación láser sólo es necesaria para generar los primeros núcleos de rutilo. Varios autores [62, 219, 220, 231] sugieren que los núcleos de rutilo se originan a partir de elementos estructurales similares a esta fase cristalina a lo largo de planos de macla $\{112\}$ en anatasa, o bien por formaciones desordenadas que den lugar a esta condición de orientación cristalina entre partículas, facilitando el crecimiento de la estructura rutilo del TiO_2 , de forma similar a los resultados obtenidos en el presente trabajo mediante TEM. Zhou *et al.* [221] proponen que la mitad de los octaedros TiO_6 adyacentes a los planos $\{112\}$ de los cristales de anatasa, se desplazan a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ para formar cadenas lineales de octaedros como los que se pueden encontrar en la fase rutilo, en lugar de cadenas en forma de zig-zag características de la fase anatasa. De esta forma, los núcleos de rutilo más estables crecen a lo largo de facetas con orientación $\{101\}$.

Xia *et al.* [231] estudiaron mediante espectroscopía Raman y simulaciones DFT el mecanismo de disipación de energía en nano-compuestos de TiO_2 donde observaron direcciones preferentes para la disipación del calor a través de la fase anatasa del TiO_2 . También observaron que durante la ART, la fase rutilo está presente principalmente en las regiones internas entre nanopartículas aglomeradas de anatasa, por lo que las orientaciones cristalina en la intercara anatasa/rutilo también puede tener un papel importante durante la ART. En nuestro caso, la fase rutilo obtenida por irradiación láser ha sido detectada por medio de espectroscopía Raman, XAS y PL, que poseen diferentes rangos de penetración. Combinando los resultados de Raman y XAS se puede deducir que la formación inicial de rutilo se produce en la superficie de las nanopartículas y

no en el interior. La superficie de las nanopartículas de anatasa ha demostrado ser una pieza clave en el proceso ART, razón por la cual es posible bloquear la ART por medio de la pasivación superficial, como se ha reportado por algunos autores [230]. En nuestro caso, los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman UV muestran la influencia del Al o Fe en las vibraciones asociadas a enlaces Ti–O terminales o apicales, lo que se puede relacionar con la inhibición o promoción de la ART, respectivamente, observada mediante la irradiación láser.

Las técnicas de impresión láser sin máscara o litografía láser son comúnmente empleadas en el diseño de las máscaras para litografía convencional y sobre todo, para el diseño de dispositivos complejos como pueden ser los circuitos integrados [232]. En ausencia de máscaras, además de reducirse los costes de fabricación, se agiliza el diseño de patrones. En estos métodos normalmente se emplean resinas poliméricas fotosensibles (fotorresinas) que modifican su estructura al ser expuestas a radiación láser. Es este aspecto, no existen muchos estudios basados en la modificación espacial de la fase de óxidos semiconductores mediante irradiación láser. Enachi *et al.* [233] estudiaron el área transformada mediante irradiación láser con resolución espacial mediante técnicas de CL y Raman, obteniendo una “resolución” de aproximadamente 50 μm . En sus trabajos argumentan que a partir de este método de impresión láser se podrían diseñar circuitos basados en TiO_2 complejos, aunque no aportan un ejemplo de patrón impreso. Ming *et al.* [234] emplean radiación láser para sinterizar TiO_2 generando la transformación de fase local sin dañar la morfología de las muestras. Observan diferentes propiedades optoelectrónicas en la región irradiada, con mayor proporción de fase rutilo que en las regiones no irradiadas, como por ejemplo una reducción de la resistencia de transporte de carga o un mayor tiempo de recombinación de portadores. En nuestro caso hemos demostrado la posibilidad de modificar la fase con una resolución de aproximadamente 1 μm . Esto nos ha permitido diseñar patrones complejos sobre la superficie del TiO_2 sin necesidad de emplear máscaras adicionales. De esta forma se podrían diseñar dispositivos más complejos partiendo de una única fase. Además, el estudio realizado sobre la evolución temporal de la transición podría permitir controlar el porcentaje de fase generado con el fin de obtener, por ejemplo, un relación anatasa/rutilo óptima para aplicaciones fotocatalíticas y optoelectrónicas donde la mezcla de fases tenga ventaja sobre las fases individuales [10].

4.8. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado nanopartículas de TiO₂ monofásicas con fase anatasa y dopadas con Al y Fe sintetizadas por el método “*Liquid Mix*” donde se ha conseguido una alta homogeneidad en la fase, morfología y dimensiones de las np, alcanzando concentraciones de hasta un 20 % cat. de Fe y 30 % cat. Al. Las dimensiones de las partículas se encuentran generalmente en un rango de 4–10 nm.

Mediante la espectroscopía Raman se han observado efectos de desorden característicos de partículas de baja dimensionalidad. La disminución de la intensidad relativa del modo en 851 cm⁻¹, asociado a enlaces Ti–O apicales, puede ser indicativo de una relajación de los enlaces en superficie. De esta forma, se ha comprobado que en las nanopartículas sin dopar y dopadas con Al este modo se mantiene sin variar significativamente su posición e intensidad relativa, mientras que en Fe su intensidad relativa decae significativamente a medida que se incrementa el contenido en Fe.

La señal de PL de la muestra de TiO₂ puro en fase anatasa está compuesta por una banda ancha con un máximo en torno a 2,35 eV y una banda en 3 eV, asociadas a vacantes de oxígeno y excitones auto-atrapados en unidades octaédricas TiO₆, respectivamente. A diferencia de la fase rutilo, en la fase anatasa no se observa la banda del IR (1,52 eV). Los espectros de PL de las muestras dopadas con Al no muestran diferencias significativas respecto de las muestras sin dopar. En la señal de PL de las muestras dopadas con Fe se observa una reducción importante de la emisión total, en comparación con las muestras sin dopar y un incremento de la intensidad relativa de emisiones en torno a 2,1 – 2,2 eV. Mediante la deconvolución de los espectros se han detectado emisiones asociadas a iones Fe³⁺ (1,66 eV) en coordinación tetraédrica. Su intensidad relativa es mayor en las muestras con mayor concentración de Fe.

Se conseguido inducir la ART empleando un método térmico y mediante irradiación láser. En ambos casos se han observado variaciones en el inicio de la ART en función del dopante y su concentración.

Mediante XPS se han observado importantes diferencias en el contenido de Ti³⁺ superficial entre las muestras sin dopar y dopadas con Al y Fe. Las muestras sin dopar tienen una relación Ti³⁺/Ti⁴⁺ de 0,2, en las dopadas con Al es 0,4 y en las dopadas con Fe es de 0,025. El alto contenido de defectos Ti³⁺ podría estar relacionado con las variaciones de la temperatura a la que inicial la ART en el caso de las np sin dopar,

siendo de 800 °C, valor superior al que se conoce en la literatura de 600–700 °C. En las muestras dopadas con Al, además del alto contenido de Ti^{3+} , podrían existir iones de Al^{3+} intersticiales que incrementen la temperatura de la ART hasta superar los 920 °C. Por otro lado, el bajo contenido de Ti^{3+} unido a la formación de V_O en las muestras dopadas con Fe reducen la temperatura de la ART hasta los 600 °C. De esta forma los defectos intersticiales entre unidades octédricas impiden los desplazamientos atómicos necesarios para la ART mientras que las V_O , además de relajar los enlaces Ti–O, facilitan los desplazamientos atómicos. Estos resultados han dado lugar a la presentación de una patente (OEPM P201400722 [18]) centrada en la síntesis de TiO_2 dopado con Al o Fe con control cuantitativo de fase.

La ART se ha podido inducir mediante irradiación láser, observándose una reducción del tiempo de transición de hasta 3 órdenes de magnitud al dopar con Fe, en comparación con nanopartículas de anatasa sin dopar. Los resultados de PL tras la irradiación láser muestran una reducción de la banda de luminiscencia asociada a Fe^{3+} (1,66 eV) que podría deberse a una reducción de Fe^{3+} en Fe^{2+} durante la irradiación láser. Esto podría generar deficiencia de oxígeno favoreciendo a su vez a la ART. Comparando los resultados de espectroscopía Raman y XAS se ha determinado que la nucleación de rutilo se inicia principalmente en la superficie de las nanopartículas. La presencia de maclas observadas mediante TEM en muestras donde la transformación de fase generada es parcial pone de manifiesto la importancia de las maclas en la formación de la fase rutilo. La rápida transformación de fase observada en las muestras dopadas con un 20 % cat. de Fe (~ 20 s) nos ha permitido desarrollar una técnica de estampado con láser (Patente OEPM P201400759 [17]) para el diseño de patrones transformando la fase del TiO_2 de forma local sin dañar la superficie de la muestra y sin la necesidad de máscaras o tratamientos térmicos adicionales y con la posibilidad de inducir una transformación de fase parcial.

4. Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Aluminio o Hierro

5

Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

La morfología de las nano y microestructuras de TiO_2 , al igual que sus dimensiones, son factores muy importantes para determinadas aplicaciones. El uso de materiales en forma de hilos, varillas o tubos permite aprovechar sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas o mecánicas gracias a la capacidad que ofrecen para poder ser integradas con facilidad en micro-dispositivos electrónicos, enriqueciendo el número de aplicaciones de los materiales semiconductores como el TiO_2 [1, 26]. Las estructuras alargadas de reducida dimensionalidad permiten aprovechar algunas propiedades físicas que no se observan en el material masivo, como una gran tolerancia a deformaciones mecánicas o la aparición de efectos de tamaño o confinamiento cuántico cuando las dimensiones en la dirección radial son muy reducidas, por citar algunos ejemplos [1]. Además, la gran relación superficie/volumen que exhiben los sistemas 1-dimensionales mejora la respuesta del material en un gran número de aplicaciones como fotocátalisis [28], producción de energía [22], o sensado de gases [26].

La primera parte de este Capítulo va a estar centrado en el estudio del crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas de TiO_2 (rutilo) empleando el método VS a partir de diferentes precursores, como Ti metálico, TiN y TiO_2 -np. Como se ha visto en los Capítulos 3 y 4, la adición de dopantes da lugar a importantes modificaciones en la estructura electrónica, propiedades ópticas y estabilidad de la fase cristalina, donde el Cr es uno de los dopantes que generan más distorsiones en la estructura cristalina y enriquece las emisiones de CL en el rango VIS ampliando así la funcionalidad del TiO_2 . De esta forma, la segunda parte del Capítulo está dedicada al estudio del crecimiento de estructuras alargadas de TiO_2 dopado con Cr crecido a partir de diferentes precursores mediante tratamientos térmicos VS.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

La caracterización morfológica y estructural, y la composición química ha sido analizada mediante XRD, microscopía SEM y espectroscopía EDS, mientras que técnicas de espectroscopía Raman, CL y PL han sido empleadas para el estudio de las propiedades estructurales y ópticas de forma local. La distribución de dopantes, en el caso de las muestras dopadas con Cr, ha sido analizada mediante mapas de distribución de EDS y la caracterización cristalográfica se ha completado mediante la combinación de técnicas de EBSD y espectroscopía Raman polarizada. Un análisis más profundo de los efectos de la incorporación del Cr, así como la modificación de las propiedades ópticas y electrónicas del TiO_2 se desarrolla con detalle en el Capítulo 6.

5.1. Estructuras de TiO_2 puro

Para la fabricación de las muestras de TiO_2 puro se ha empleado como material precursor polvo de Ti metálico, polvo de TiN o polvo de $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$ compactado en forma de discos de 7 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. Para optimizar el crecimiento de estructuras de TiO_2 puro a partir de Ti o TiN, se han realizado tratamientos térmicos VS a temperaturas comprendidas entre 750 y 950 °C en un horno tubular bajo un flujo continuo de Ar. El rango de temperaturas se ha elegido con el objetivo de conseguir micro- y nanoestructuras de TiO_2 en fase rutilo, ya que temperaturas superiores a 750 °C nos asegura, en principio, una transición de fase anatasa-rutilo completa. Por otro lado, el límite de temperatura del horno empleado es de 950 °C. En todos los casos analizados, la temperatura se ha incrementado empleando una “rampa” de tipo lineal hasta alcanzar la temperatura deseada, para después mantenerla constante durante un periodo de tiempo (o duración del tratamiento) que varía entre 1 y 12 horas. La duración de la “rampa” depende del tipo de precursor empleado, siendo de 180 minutos para las muestras crecidas a partir de Ti, y 90 minutos para las muestras crecidas a partir de TiN. En la Tabla 5.1 se encuentran los parámetros óptimos encontrados para la obtención de micro y nanoestructuras de TiO_2 puro. Para las muestras crecidas a partir de polvo de Ti metálico se ha empleado una única etapa de temperatura mientras que para las muestras crecidas a partir de TiN se han empleado dos etapas de temperatura, con un tiempo de “rampa” de 60 minutos entre etapas. En estudios previos [75] se comprobó que empleando dos etapas de temperatura mejora la eficacia de los tratamientos térmicos VS de las muestras crecidas a partir de TiN.

Para completar el estudio también se realizaron tratamientos térmicos VS empleando TiO₂-np como precursor, con el objetivo de optimizar los parámetros empleados por Maestre [41] para el crecimiento de estructuras alargadas de TiO₂ donde se utilizó polvo comercial de TiO₂ como material precursor, empleando tratamiento térmicos a 1500 °C durante 30 h. Sin embargo, con los tratamientos térmicos realizados a 1300 °C durante 10 h no se observaron mejoras respecto de los tratamientos previos, obteniendo principalmente granos sinterizados, por lo que no se continuó con esta línea de investigación. El flujo de Ar empleado también depende del tipo de precursor, siendo los valores mostrados en la Tabla 5.1 los valores óptimos encontrados para el crecimiento de micro- y nano estructuras. Para más detalles sobre el método de fabricación VS se puede acudir al Capítulo 2.

Tabla 5.1: Lista de precursores empleados y sus correspondientes ciclos térmicos para la obtención de TiO₂ puro.

Tratamiento	Ti	TiN	TiO ₂ -np(R)
T_1 (°C)	850 – 900	300	1300
t_1 (h)	1, 8, 12	3	10
T_2 (°C)	—	800–900	—
t_2 (h)	—	8	—
Flujo Ar (l/min)	1,6	0,8	1,6

5.1.1. Caracterización morfológica y estructural

A continuación se describen las variaciones en la morfología de las estructuras crecidas en función del tipo de precursor y el tratamiento térmico. En primer lugar se ha analizado la estructura cristalina mediante los difractogramas XRD obtenidos sobre la superficie de las muestras en las que se consiguió crecer estructuras alargadas mediante tratamientos térmicos VS. En la Figura 5.1 se muestran los patrones de XRD representativos correspondientes a algunas de las muestras crecidas a partir de TiN y Ti metálico donde se puede observar que, en ambos casos, los máximos de difracción dominantes corresponden a la fase rutilo del TiO₂ (JCPDS No. 01-073-1765). En la Figura 5.1 a) se muestran los patrones XRD de muestras de TiN sometidas a tratamientos térmicos de 800 y 850 °C durante 8 h. La formación de TiO₂ sobre la superficie de TiN (de color marrón-negro) se identifica como una capa de color blanco que en

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

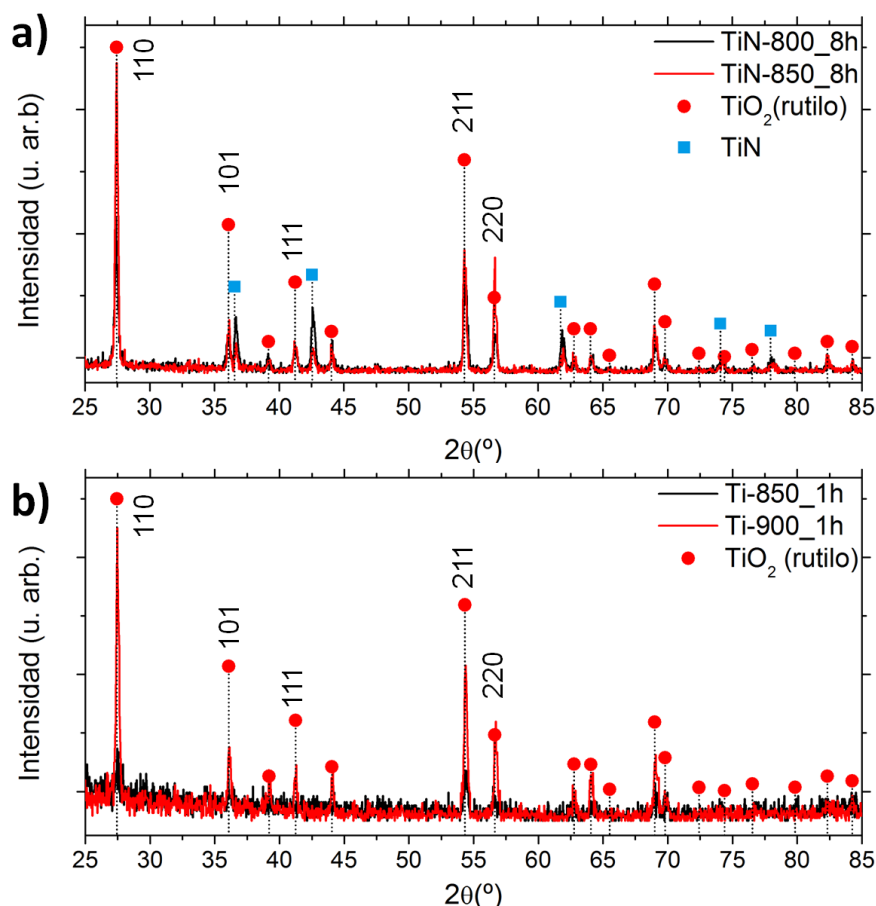


Figura 5.1: Difractogramas de XRD obtenidos sobre la superficie de las pastillas de a) TiN, y b) Ti metálico después de ser sometidas a tratamientos térmicos VS.

los tratamientos más largos puede adquirir un tono amarillo. A partir de los patrones XRD se observa que no se ha completado la oxidación en toda la muestra, puesto que aún se observan máximos de difracción que se ajustan a la presencia de la estructura cúbica del TiN (JCPDS No. 01-087-0633) sobre todo en las muestras tratadas a menor temperatura. En la muestra sometida a 850 °C los máximos asociados al TiN, marcados con cuadrados azules en la Figura 5.1 a), reducen su intensidad relativa a la vez que se incrementan los máximos asociados a la fase rutilo del TiO_2 . En las muestras crecidas a partir de Ti mediante tratamientos mucho más cortos (1 h) (Figura 5.1 b)) no se observan máximos de difracción que se puedan identificar con restos de Ti metálico lo que sugiere una rápida y completa oxidación de la superficie. Por esta razón, la du-

ración de los tratamientos de Ti donde se han observado más variedad y densidad de estructuras es de entre 1–2 horas de duración. Empleando ambos tipos de precursor se observa que el máximo de difracción dominante es el correspondiente a los plano (110) del TiO_2 (rutilo), en torno a $27,5^\circ$.

A partir de los espectros de EDS representados en la Figura 5.2 se observa que, independientemente del tipo de precursor, las muestras tratadas están compuestas mayormente por Ti y O, como se espera desde un principio, no habiéndose identificado restos de impurezas. En la Figura 5.2 a) se han representado los espectros de EDS normalizados de una pastilla de TiN antes y después de ser sometida al tratamiento térmico, donde se observa un incremento en la intensidad relativa de la señal asociada al oxígeno en la muestra tratada, a la vez que la intensidad relativa del N desciende. Por otro lado, en la Figura 5.2 b) se observa que las muestras de Ti sometidas a 900°C tienen mayor señal de O que las sometidas a 850°C .

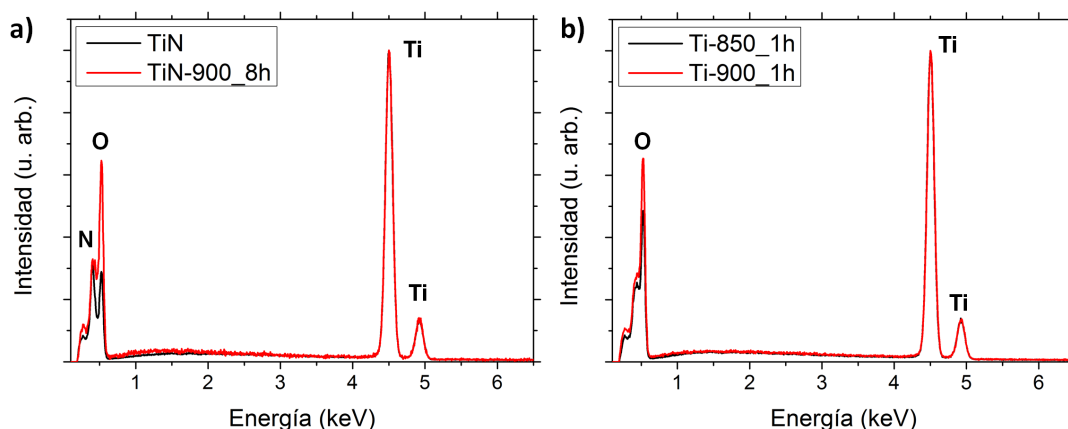


Figura 5.2: Espectros de EDS obtenidos sobre la superficie de las pastillas de a) TiN, y b) Ti metálico después de ser sometidas a tratamientos térmicos VS.

A continuación se van a mostrar los resultados más relevantes de la caracterización morfológica realizada mediante la microscopía SEM. Para mayor claridad, los resultados se han dividido por el tipo de precursor empleado, empezando por las muestras crecidas a partir de polvo de Ti metálico seguido de las muestras crecidas a partir de polvo de TiN. Puesto que no se ha conseguido crecer micro- o nanoestructuras alargadas de TiO_2 a partir de polvo $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$, no se van a comentar los resultados relativos a estas muestras (granos sinterizados).

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

5.1.1.1. Precursor: Polvo de Ti metálico

Los tratamientos térmicos realizados empleando Ti como precursor han dado lugar a estructuras en un rango de temperaturas relativamente pequeño, entre 850 y 900 °C. En la Figura 5.3 se muestran los resultados correspondientes a los tratamientos de 1 h de duración a 850 °C sobre polvo de Ti metálico compactado en forma de pastilla. El polvo de Ti metálico original está compuesto por microesferas de Ti de unos 30–60 μm de diámetro como el que se muestra en la Figura 5.3 a), sobre las que crecen micro- y nanoestructuras durante los tratamientos térmicos. Las micro- y nanoestructuras crecidas se pueden clasificar, de forma generalizada, como varillas y estructuras escalonadas cuyas dimensiones dependen de la temperatura y tiempo del tratamiento realizado. Mediante tratamientos cortos (850 °C, 1 h) aparecen nanovarillas y microvarillas cuya densidad es relativamente baja. Estas nanoestructuras tienen diámetros del orden de 100 nm, entre 1–4 μm de longitud y acabados en una punta, como se aprecia en la Figura 5.3 b). En tratamientos térmicos de mayor temperatura o duración no se han observado este tipo de estructuras.

Algo más abundantes son las microvarillas con nanoescalones en las caras laterales como los que se muestran en la Figura 5.3 c). En los tratamientos de 1 h estas estructuras tienen una baja relación de aspecto, de aproximadamente 1–2 μm de grosor y 2–4 μm de longitud. La distancia entre escalones estimada a partir de las imágenes de SEM es del orden de 100 nm o menor. La longitud de estas estructuras se incrementa en tratamientos más prolongados, como se observa en el cuadro de la Figura 5.3 c) correspondiente a un tratamiento de 8 h de duración. Las placas que conforman estas estructuras se encuentran apiladas siguiendo la dirección de crecimiento ocupando mayor superficie en la base que en el extremo, finalizando normalmente en una punta.

Las dimensiones de las estructuras escalonadas se pueden controlar variando la duración de los tratamientos térmicos. En la Figura 5.4 se muestran diferentes imágenes obtenidas sobre la superficie de Ti metálico sometido a tratamientos de 1 h (Figura 5.4 a)), 8 h (Figura 5.4 b)) y 12 h (Figura 5.4 c)) a 850 °C. En los tratamientos de 1 h se observa que los cristales tienen dimensiones sub- micrométricas y están ligeramente escalonados, como se observa en la ampliación de la Figura 5.4 d). En tratamientos más largos, como se muestra en la Figura 5.4 b), las estructuras escalonadas adquieren una forma más alargada. Finalmente, en los tratamientos más prolongados, de hasta 12 h de

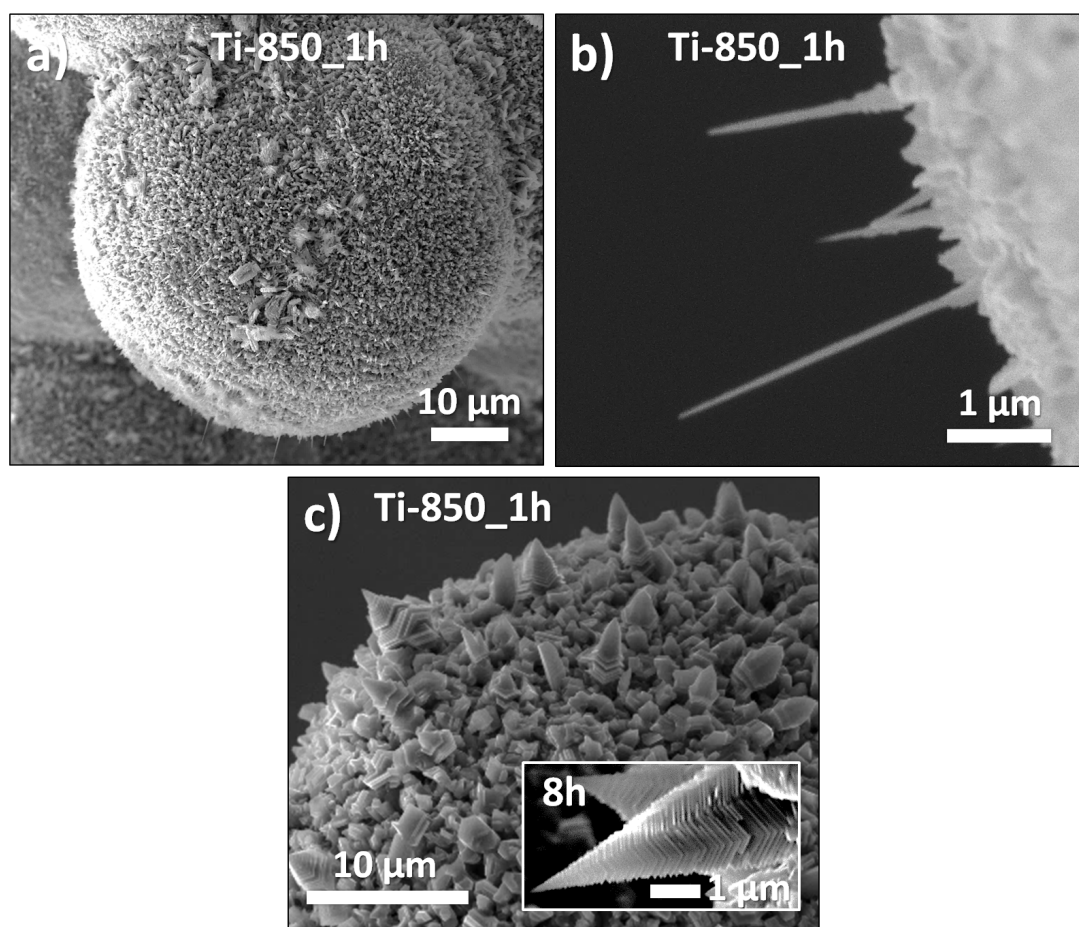


Figura 5.3: Imágenes de SE de muestras sometidas a tratamientos térmicos de 1 h a 850 °C. a) Microesfera, b) nanovarillas, y c) estructuras escalonadas. En el recuadro de c) se muestran estructuras crecidas en tratamientos de 8 h a 850 °C.

duración (Figura 5.4 c)), las estructuras adquieren forma alargada de aproximadamente 2–5 μm con facetas escalonadas, aunque no llegan a sobresalir de la superficie. Un detalle de estas estructuras escalonadas se encuentra en la Figura 5.4 e).

En los tratamientos de mayor duración (12 h) también se observan, aunque en menor densidad que las estructuras mostradas anteriormente, microvarillas de baja relación de aspecto, como se muestra en la Figura 5.5. Las microvarillas se han observado tanto en tratamientos térmicos realizados a temperaturas de 850 como a 900 °C. Algunas microvarillas crecen a partir de las terrazas, como se observa en el ejemplo de la Figura 5.5 a), correspondiente a un tratamiento a 850 °C durante 8 h. En los tratamientos

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

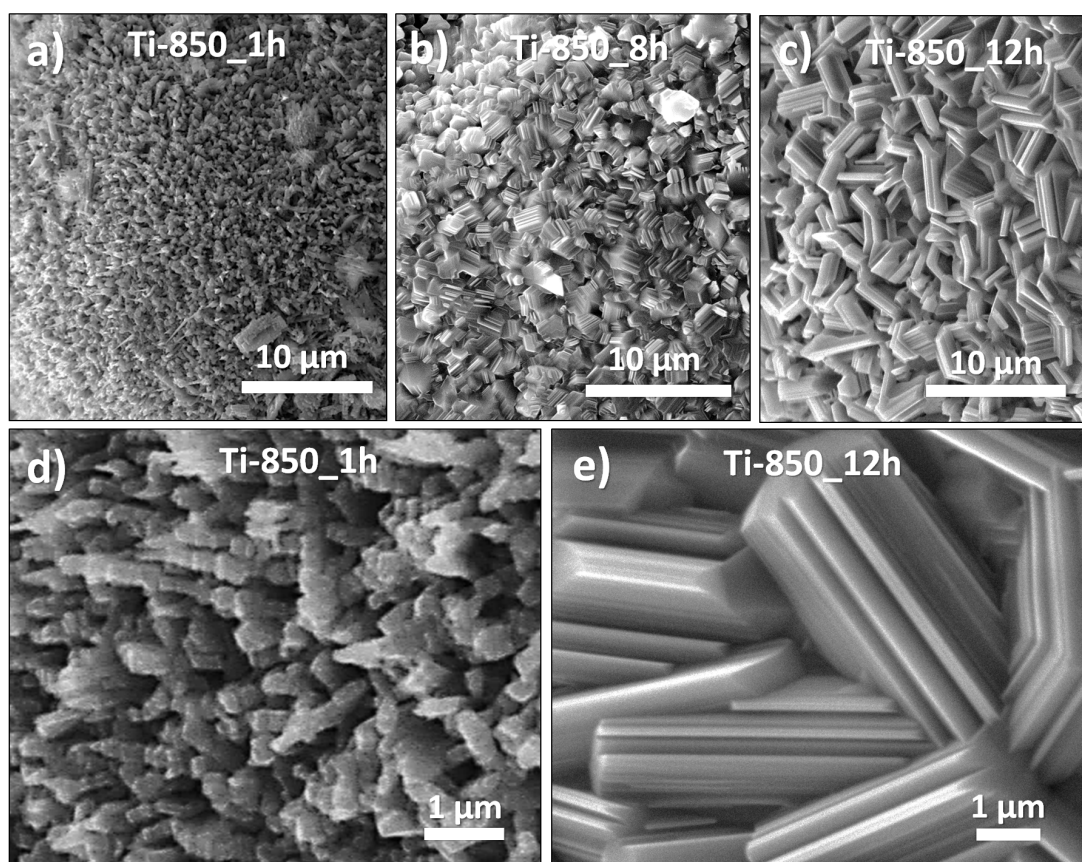


Figura 5.4: Variación de las dimensiones de las estructuras escalonadas en la superficie de Ti sometido a tratamientos a 850 °C de a) 1 h, b) 8 h, y c) 12 h; Ampliación de las estructuras crecidas con tratamientos de d) 1 h, y e) 12 h.

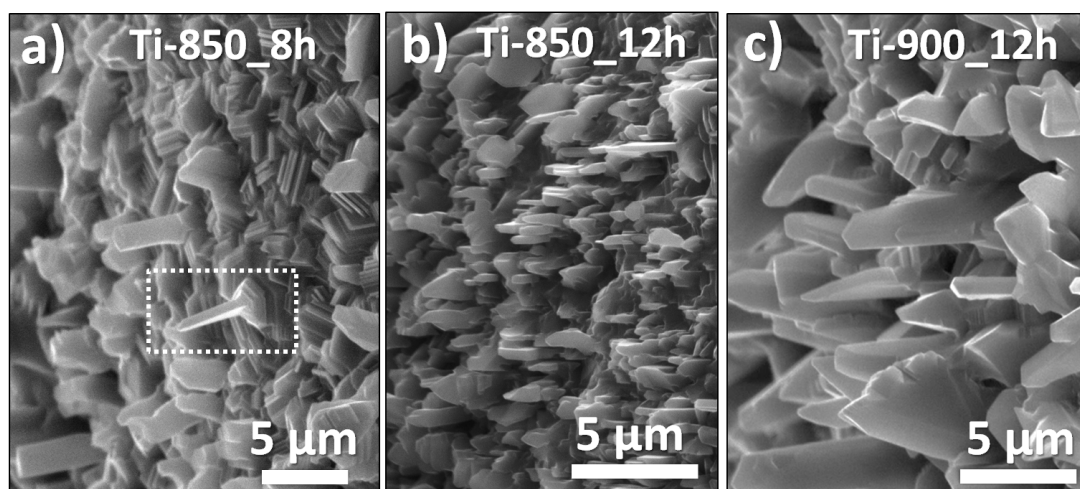


Figura 5.5: Microvarillas crecidas a partir de Ti metálico con tratamientos térmicos de a) 850 °C durante 8 h, b) 850 °C durante 12 h, y c) 900 °C durante 12 h.

de 12 h (Figura 5.5 b)) se observa un incremento de la densidad de microvarillas, y en los tratamientos de mayor temperatura (900 °C durante 12 h) se observa que estas varillas son más anchas y largas, como se muestra en la Figura 5.5 c). Sin embargo, la relación de aspecto de estas microvarillas es relativamente baja en comparación con las obtenidas a partir de tratamientos de menor duración.

5.1.1.2. Precursor: Polvo de TiN

Los tratamientos realizados a partir de polvo de TiN presentan una mayor riqueza y abundancia de estructuras nanométricas y micrométricas en comparación con los tratamientos realizados a partir de Ti metálico, descritos en el apartado anterior. En este caso no se han observado diferencias significativas en el tipo de nano- y microestructuras alargadas crecidas entre 800 y 900 °C, aunque generalmente se ha observado mayor densidad de estructuras a mayor temperatura. De esta forma, las estructuras que se van a mostrar en este apartado corresponden a tratamientos realizados a 900 °C, como el ejemplo mostrado en la Figura 5.6 a) donde se encuentra la imagen de SE a bajos aumentos correspondiente a un tratamiento térmico de 8 h de duración.

Las estructuras crecen alrededor de un anillo centrado en la pastilla donde se pueden distinguir tres zonas. La región A de la Figura 5.6 a) se corresponde con el área más central de la pastilla donde se encuentra una gran densidad de nanohilos, en la región B

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

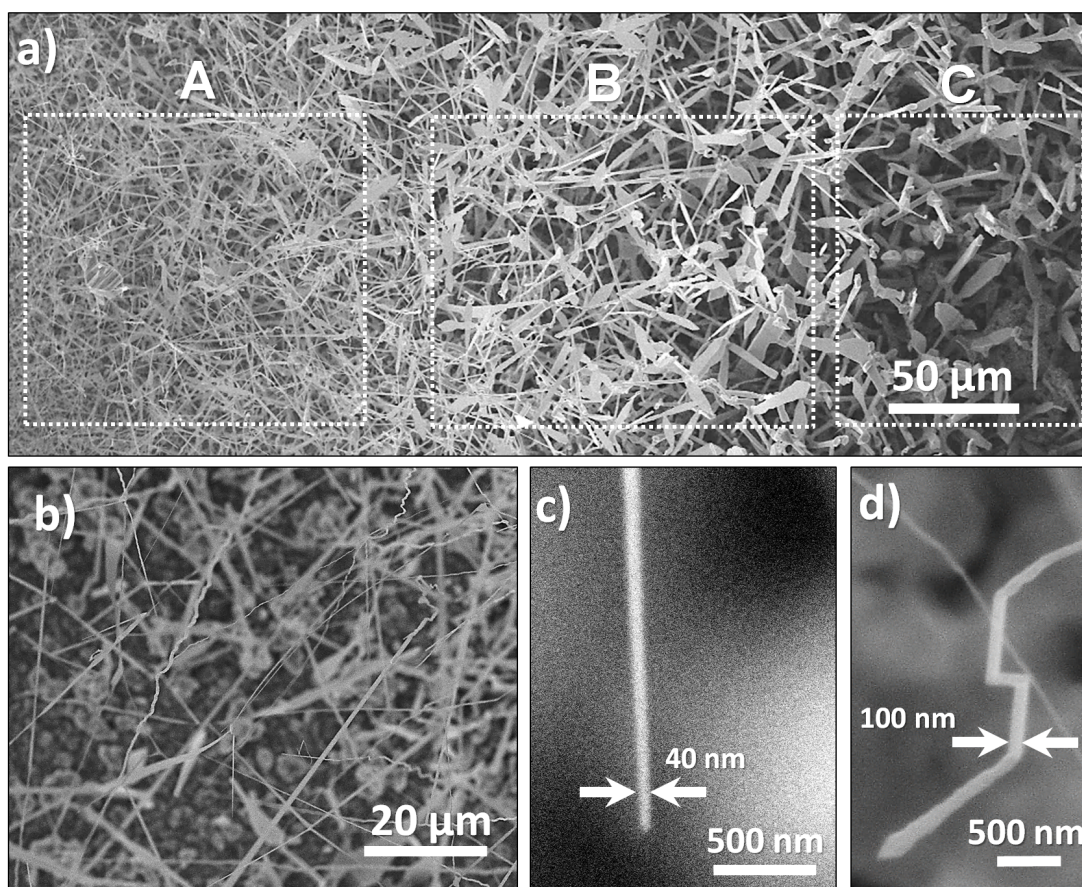


Figura 5.6: a) Imagen de SE de bajos aumentos donde se han marcado las zonas aproximadas donde se observan diferentes tipos de morfología; b) Imagen a bajos aumentos correspondiente a la zona A que muestra nanohilos con alta relación de aspecto; c) Extremo de un nanohilo de 40 nm de diámetro; d) Nanohilo de 100 nm de diámetro con cambios de dirección.

se pueden encontrar nano- y micro-varillas de morfología compleja junto con estructuras laminares con forma de hojas, mientras que en la región C y regiones más cercanas al borde de la pastilla se encuentran estructuras como microvarillas escalonadas, similares a las observadas en los tratamientos sobre Ti metálico, y estructuras de morfologías más complejas de dimensiones micrométricas. En general las nano- y microestructuras de la región A se caracterizan por tener una relación de aspecto extraordinariamente alta. Los nanohilos de TiO_2 , como los que se observan en la Figura 5.6 b), pueden alcanzar con facilidad varias decenas de μm de longitud, llegando incluso a superar los $50 \mu\text{m}$, con diámetros que son del orden de la decena de nm, como el ejemplo de la Figura 5.6 c), donde se observa el extremo de un nanohilo de 40 nm de diámetro. De esta forma, la relación de aspecto podría encontrarse en un rango de 1:100 a 1:1000. En ocasiones los nanohilos también presentan cambios en la dirección de crecimiento formando codos como en el ejemplo de la Figura 5.6 d).

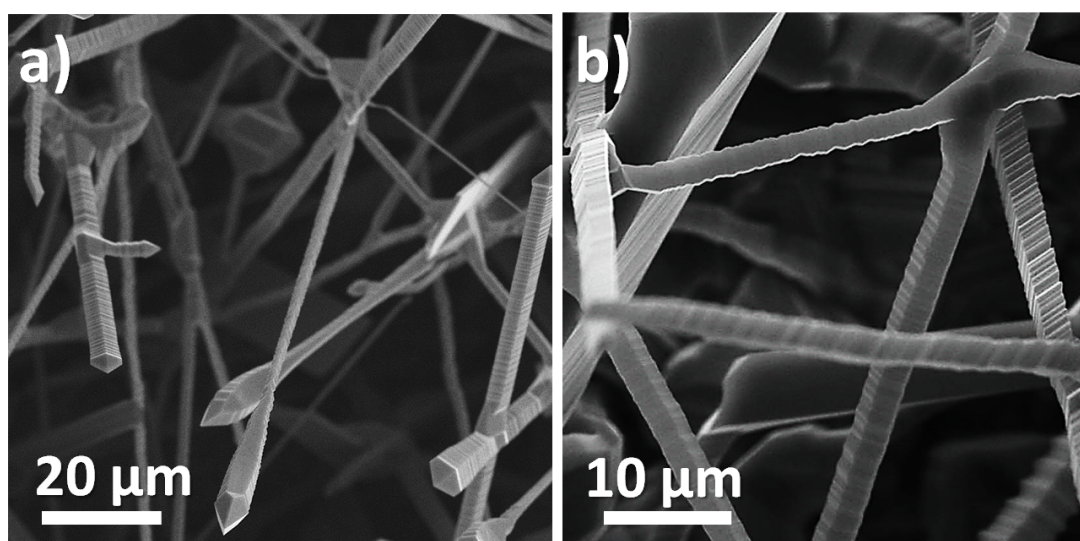


Figura 5.7: a) Microvarillas con caras laterales escalonadas; b) Entramado de microestructuras.

A medida que nos alejamos de la región central de la pastilla encontramos estructuras alargadas de mayor dimensión radial. Las microvarillas de la región A–B se caracterizan por tener la mayoría de sus caras laterales escalonadas, como se muestra en la Figura 5.7 a), donde también se observa la variedad de morfologías que presentan este tipo de microestructuras. A partir de las imágenes de SE se observa que la sección de las microvarillas es generalmente hexagonal, aunque ocasionalmente se observan es-

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

estructuras que podrían tener sección rómbica. Los diámetros son de aproximadamente $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ y superan habitualmente los $50\ \mu\text{m}$ de longitud, por lo que la relación de aspecto se encuentra entre de 1:10 y 1:30, aproximadamente. Debido a la gran densidad y longitud de estructuras como nanohilos y microvarillas, éstas tienden a formar complejos entramados, como se muestra en la Figura 5.7 b).

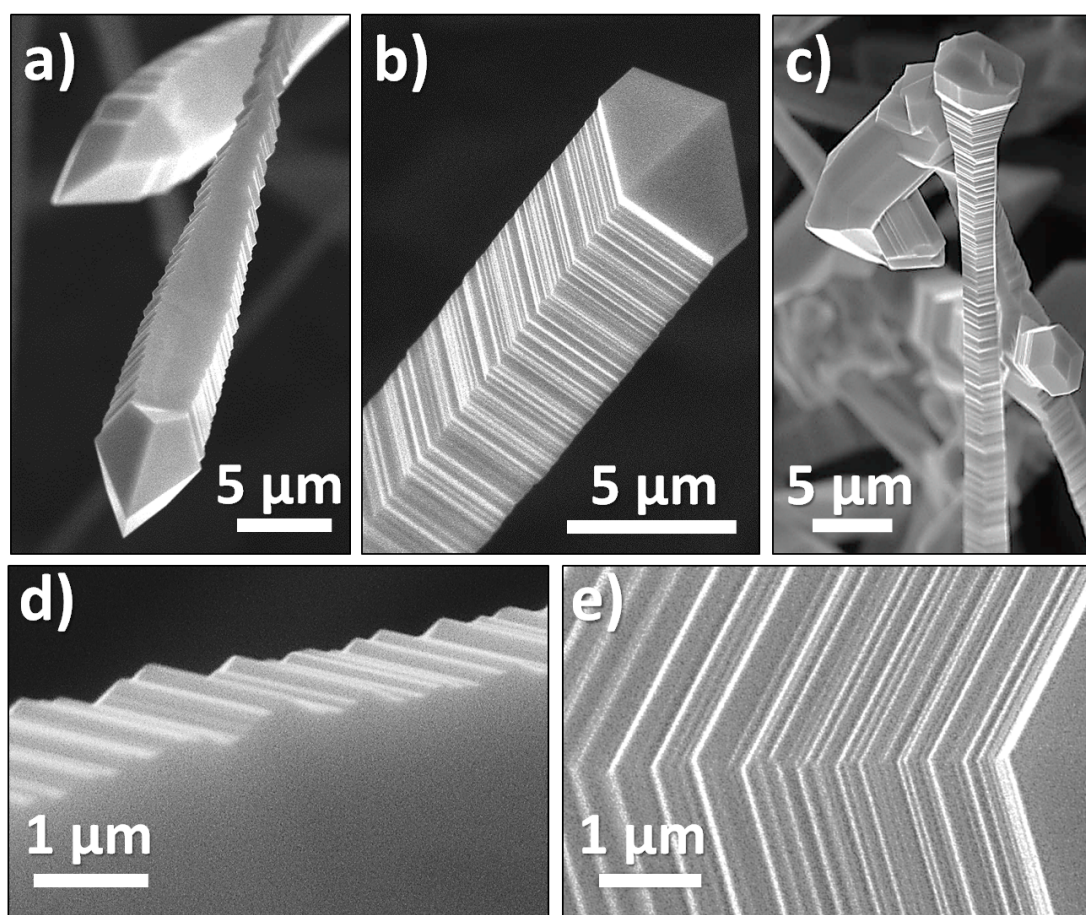


Figura 5.8: a) Microestructuras con forma de *punta de flecha*, b) finalizadas en una *pirámide*, y c) con forma de *cabeza de clavo*; d) Escalones en la cara lateral de una estructura de tipo *punta de flecha*, y e) en el lateral de una estructura finalizada en *pirámide*.

Las diferentes morfologías de las microvarillas escalonadas permiten clasificarlas en tres grupos diferentes con ejemplos representativos en las Figuras 5.8 a), b) y c). Las diferencias se deben principalmente a la forma característica del extremo de las microestructuras. El primer grupo son microestructuras que tienen un diámetro relativamente pequeño ($\sim 2\ \mu\text{m}$) que se incrementa ligeramente siguiendo la dirección del

crecimiento hasta acabar en una punta pronunciada de aspecto geométrico, como se muestra en los ejemplos de Figura 5.8 a). Las imágenes de SE muestran que al menos una de sus caras laterales es lisa. Estas caras lisas también abarcan mayor área formando así una estructura característica similar a una “*punta de flecha*”. El segundo grupo lo componen estructuras con todas sus caras laterales escalonadas y de sección hexagonal tendiendo a rómbica. El extremo también acaba en una punta aunque esta vez su forma es piramidal. La principal diferencia en comparación con las estructuras de tipo *punta de flecha* es la variación del tamaño de la sección. En las anteriores tienden a ser más gruesas en el extremo, mientras que las estructuras con una *pirámide* en el extremo (Figura 5.8 b)) suelen tener una sección mucho más uniforme. El tercer grupo de microestructuras presentan una evolución similar a las *puntas de flecha*, con sección hexagonal que incrementa su diámetro a medida que se aproxima al extremo. Sin embargo, en este caso no se desarrolla una faceta plana en ninguna de las caras laterales. La principal diferencia frente al resto de microestructuras se debe a la ausencia de una forma puntiaguda en el extremo, adquiriendo una forma poliédrica similar a una “*cabeza de clavo*”.

Como se ha mencionado previamente, todas las microvarillas de esta zona tienen en común la forma escalonada de las caras laterales. Sin embargo, los escalones en las estructuras con forma de *puntas de flecha*, ampliados en la Figura 5.8 d), son significativamente más grandes (varias centenas de nm) que en las estructuras finalizadas en una *pirámide* o *cabeza de clavo* (aproximadamente de < 100 nm) como se muestra en la Figura 5.8 e).

El siguiente tipo de estructuras crecen generalmente formando grupos dispersos a la zona B (Figura 5.6 a)), como se muestra la región marcada con un círculo en la imagen de SE de bajos aumentos de la Figura 5.9 a). Éstas estructuras se caracterizan por un crecimiento de tipo bidimensional en torno a un eje de simetría dando lugar a microestructuras con forma de “*hojas*”. Las *hojas* también se caracterizan por ser completamente simétricas respecto de un eje central que coincide con la dirección de crecimiento. En las Figuras 5.9 b) y c) se muestran algunos ejemplos de estas estructuras. Las dimensiones de las *hojas* generalmente son de aproximadamente $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ de anchura y entre $8\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ de longitud. El grosor no se ha podido determinar a partir de las imágenes de SE, aunque se pueden estimar en cientos de nm. En algunos casos las hojas también presentan escalones perpendiculares al eje de crecimiento, como

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

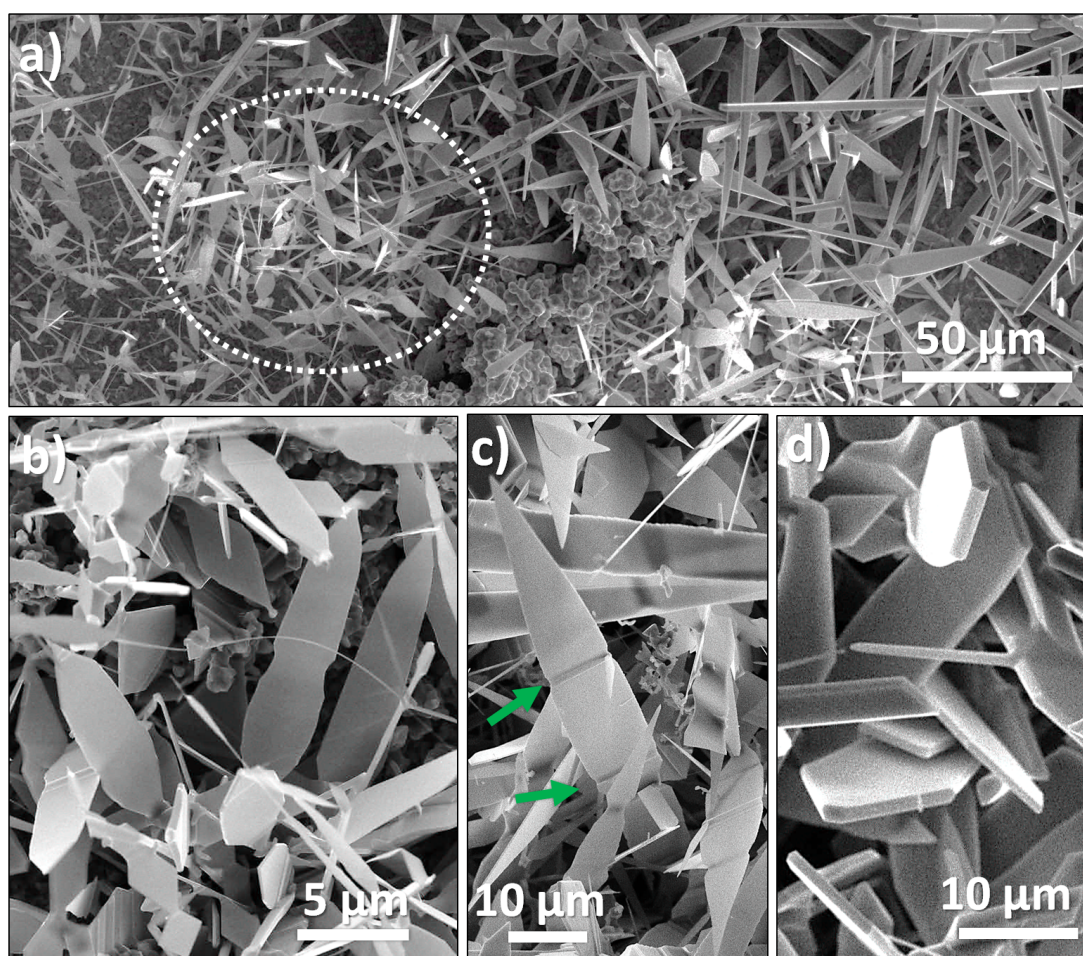


Figura 5.9: a) Imagen de SE de bajos aumentos donde se ha marcado un grupo de microestructuras con forma de *hojas*; b) Ejemplos de microestructuras con forma de *hojas*; c) Una hoja con escalones marcados con flechas; d) Microplacas.

se indica mediante flechas en la Figura 5.9 c). En estas regiones también se observan estructuras con una forma similar, aunque a diferencia de las *hojas*, tienen un grosor considerablemente mayor adquiriendo una apariencia de microplacas, como se observa en la Figura 5.9 d), por lo que es probable que las *hojas* sean una etapa de crecimiento previo de las placas.

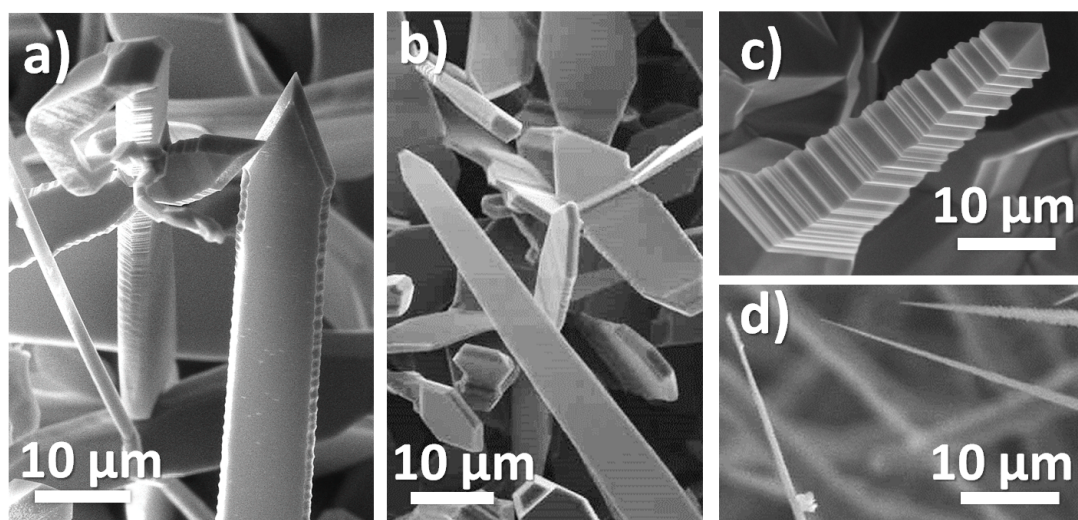


Figura 5.10: Microvarillas con a) forma de *espada*, b) forma de placa, c) escalonadas con pirámide en el extremo, y d) escalonadas acabadas en punta.

Las estructuras alargadas que se observan en las regiones más próximas al borde de la pastilla (región C en la Figura 5.6 a)) son generalmente de mayores dimensiones, con anchuras de entre $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ y de longitud variable, aunque superior a varias decenas de μm , como se muestra en los ejemplos de la Figura 5.10. Las microvarillas con forma de “*espada*” como la que se muestra en la Figura 5.10 a) son bastante frecuentes. Estas estructuras podrían ser producto de un crecimiento más desarrollado de las estructuras de tipo *punta de flecha*. En este caso, las caras lisas tienen una anchura aproximadamente uniforme que se extienden a lo largo de varios micrómetros de longitud. A diferencia de las *puntas de flecha*, la anchura de las caras escalonadas es mucho más reducida ($< 1\text{ }\mu\text{m}$) dando lugar a unos bordes con forma de *sierra* característicos de estas estructuras. En la Figura 5.10 b) se muestra un tipo de estructura bastante frecuente similar a las *hojas*, aunque con un grosor considerablemente mayor dando lugar a una forma de placa que se hace ligeramente más estrecha en el extremo acabando en una punta, aunque no presenta facetas y vértices como ocurre en las *espadas*.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

En esta región también podemos encontrar estructuras escalonadas de sección cuadrada acabadas en una forma piramidal, como se muestra en la Figura 5.10 c). Estas estructuras presentan una anchura que en la base puede alcanzar los $10\ \mu\text{m}$ y una longitud de $40\text{--}50\ \mu\text{m}$, por lo que su relación de aspecto, de aproximadamente 1:5, es menor que el resto de estructuras crecidas a partir de TiN. En ocasiones el extremo de las estructuras no finaliza en una pirámide, sino que continúan formándose escalones hasta finalizar en una punta muy estrecha de sección submicrométrica, como se observa en los ejemplos de la Figura 5.10 d).

5.1.2. Estudio mediante espectroscopía Raman

Por medio de la espectroscopía Raman UV se ha analizado localmente la estructura cristalina en la superficie de las pastillas. Los espectros adquiridos en las muestras crecidas a partir de Ti muestran un aspecto muy similar al de las muestras crecidas a partir de TiN, correspondiendo en ambos casos a TiO_2 (rutilo). Por esta razón, en este estudio nos vamos a centrar en las muestras de TiN-900_8h dada la mayor variedad morfológica observada. La resolución espacial del microscopio empleado permite estudiar las estructuras con una resolución de aproximadamente $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Los espectros mostrados en la Figura 5.11 a) se han obtenido promediando múltiples espectros Raman adquiridos en zonas de la pastilla con mayor abundancia de nanohilos y microvarillas. El promediado se realiza para evitar los efectos de anisotropía de los modos Raman, siendo más significativos en el caso de las microvarillas por sus mayores dimensiones.

Comparando los espectros Raman UV de nanohilos y microvarillas de la Figura 5.11 a) se observa que en ambos casos se han recogido contribuciones de los principales modos activos Raman de la fase rutilo del TiO_2 . Sólo se observan ligeros cambios en la intensidad relativa de los modos A_{1g} ($611\ \text{cm}^{-1}$) y B_{2g} ($826\ \text{cm}^{-1}$), siendo ligeramente menor en los nanohilos que en las varillas. También se han medido espectros Raman UV sobre una microestructura alargada de tipo hoja o microplaca. Ambas estructuras, salvo por el grosor, tienen una morfología similar, de forma que no es posible distinguirlas en el microscopio óptico. En este caso, las mayores dimensiones de las microplacas han permitido observar efectos debidos a la polarización del láser. Para ello, se han adquirido los espectros Raman en tres posiciones angulares del eje de polarización del láser (0 , 45 y 90°) respecto del eje de crecimiento de la microestructura, como se indica en el esquema incluido en la Figura 5.11 b). Se puede observar que cuando el eje de

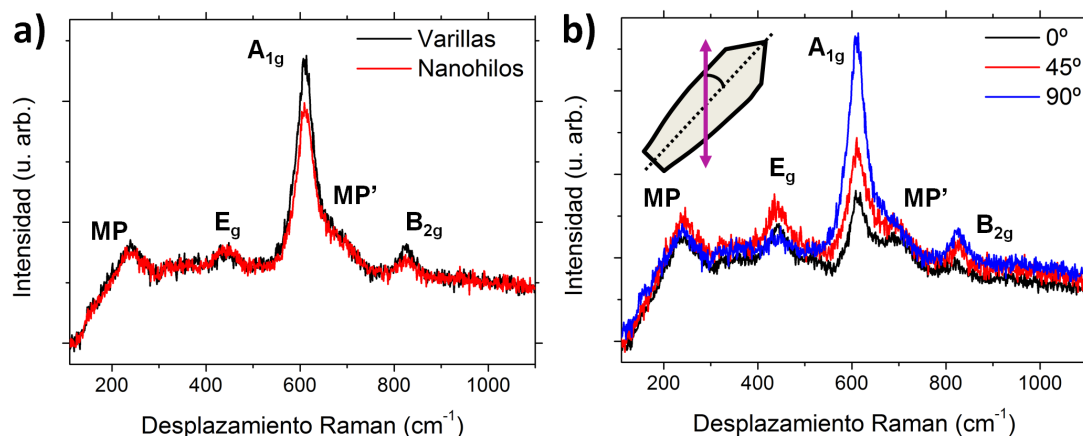


Figura 5.11: a) Espectros Raman UV no polarizados de varillas y nanohilos; b) Espectros Raman UV polarizados adquiridos en una microplaca. El esquema de b) representa el ángulo de polarización del láser respecto del eje de crecimiento de la microestructura.

polarización es paralelo al eje de crecimiento de la microestructura (0°) los modos A_{1g} (611 cm^{-1}) y B_{2g} (826 cm^{-1}) reducen su intensidad a la vez que se llega a observar con más definición el modo el modo MP' (700 cm^{-1}). A medida que se rota el ángulo de polarización hasta la posición perpendicular (90°) los modos A_{1g} (611 cm^{-1}) y B_{2g} (826 cm^{-1}) incrementan su intensidad relativa. Sin embargo, en posición perpendicular (90°) el modo E_g (447 cm^{-1}) reduce su intensidad levemente en comparación con los ángulos de polarización de 0 y 45° . La observación de este efecto, relacionado con la anisotropía de los modos vibracionales Raman del TiO₂ (rutilo) [107, 108], indica que las microestructuras de tipo hoja o microplacas probablemente sean monocristalinas.

5.1.3. Propiedades ópticas

En este apartado se va a analizar la luminiscencia de muestras de TiO₂ puro, crecidas empleando Ti o TiN como precursor, mediante las técnicas de CL y PL en un rango de longitudes de onda de $340\text{--}900\text{ nm}$ ($1,3\text{--}3,5\text{ eV}$). Todos los espectros mostrados han sido adquiridos a temperatura ambiente ($T = 300\text{ K}$). Los espectros de CL se han adquirido empleando una energía de 18 keV y los espectros de PL se han adquirido empleando un láser UV ($\lambda = 325\text{ nm}$).

En la Figura 5.12 se muestran los espectros de CL y PL adquiridos en una muestra de TiO₂ crecida a partir de Ti metálico (Ti-900_2h). El espectro de CL (Figura 5.12

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

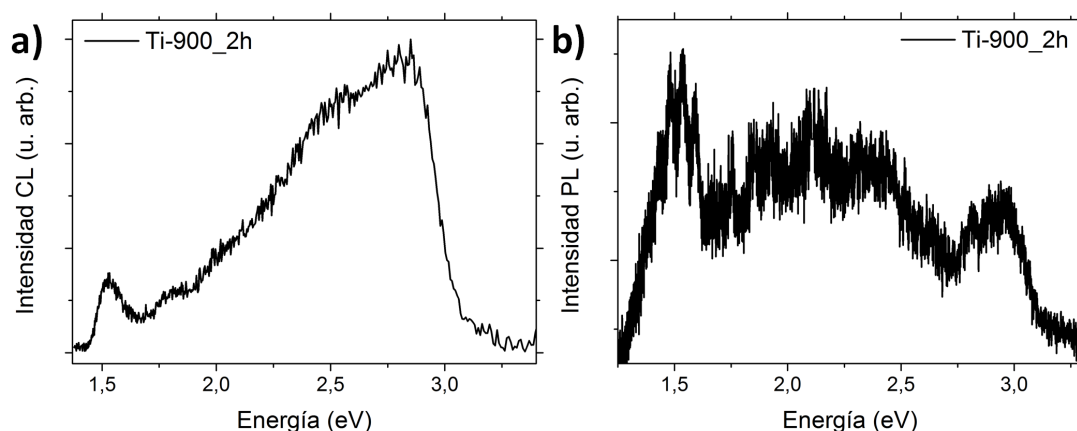


Figura 5.12: Espectros de a) CL, y b) PL, adquiridos a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) en muestras crecidas a partir de Ti metálico a 900°C durante 2 h.

a)) está dominado por emisiones de gran anchura en el rango VIS-UV entre 2 y 3 eV, con un máximo en 2,8 eV y un hombro a menor energía, en torno a 2,5 eV. En el rango IR se observa la banda localizada en 1,52 eV, asociada a intersticiales de Ti^{3+} característica de la fase rutilo, con una intensidad relativa menor que las emisiones del rango VIS-UV. En el espectro de PL (Figura 5.12 b)) se observa una mayor intensidad relativa de la banda del IR (1,52 eV) respecto de las emisiones de mayor energía, de forma que domina ligeramente en el espectro. La baja señal de PL recogida en estas muestras dificulta el análisis del rango VIS, donde se observan emisiones complejas de gran anchura entre 1,7 y 2,7 eV. En el rango UV cercano se distingue una banda bien definida con un máximo en torno a 2,95 eV, aunque con menor intensidad relativa que el resto.

La mayor variedad de micro y nanoestructuras observada en las muestras crecidas a partir de TiN nos permite estudiar la señal de luminiscencia en función del tipo de morfología. De esta forma, se observó que las estructuras de pequeñas dimensiones como los nanohilos generalmente dan lugar a una mayor señal de CL que el resto. En la Figura 5.13 están representados los espectros de CL normalizados obtenidos sobre regiones con mayor abundancia de nanohilos, estructuras escalonadas y hojas, adquiridos en muestras de TiN-900_8h. En la Figura 5.13 a) se puede observar que la banda del IR, centrada en 1,52 eV, es dominante en todos los espectros de CL sin cambios significativos en la anchura o posición del máximo. Ampliando la región del VIS-UV entre 1,7 y 3,2 eV (Figura 5.13 b)) observamos algunas diferencias en las

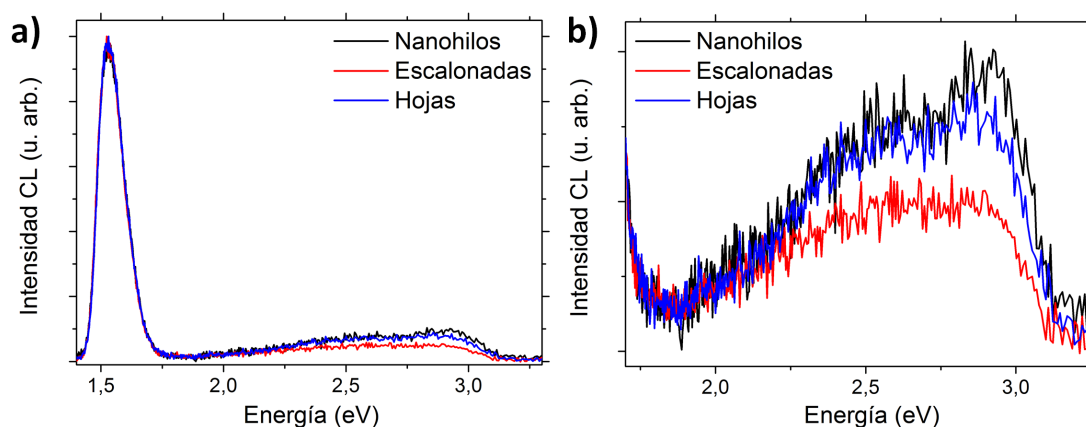


Figura 5.13: a) Espectros de CL normalizados medidos a temperatura ambiente ($T = 300$ K) de micro- y nanoestructuras alargadas de tipo nanohilos, hojas y estructuras escalonadas; b) Ampliación de la región VIS-UV de los espectros de CL mostrados en a).

intensidades relativas en función del tipo de microestructura. En esta región se observan emisiones desde 2 hasta 3,1 eV compuestas por una banda compleja en torno a 2,4–2,5 eV y una banda en la región UV con un máximo en 2,9 eV. Las estructuras escalonadas muestran una menor intensidad relativa de la banda del VIS (2,4 eV) en comparación con las estructuras de tipo *hoja* o nanohilos. Además, la banda del UV (2,9 eV) tiene una intensidad relativa mayor respecto de la banda de 2,4 eV en *hojas* y nanohilos, siendo este incremento ligeramente superior en los nanohilos donde se puede distinguir claramente el máximo localizado en torno a 2,9 eV.

En la Figura 5.14 a) se muestran los espectros de PL (sin normalizar) de estructuras con forma de nanohilos, hojas y varillas escalonadas, donde se observa que la banda del IR, centrada en torno a 1,5 eV, es dominante en todos los espectros. También se observa que la intensidad total de nanohilos es significativamente superior al resto de muestras en todo el rango de energías. Comparando la intensidad de la banda del IR, observamos que su intensidad es 50 veces superior en los nanohilos frente a las *hojas*, y 6 veces superior en comparación con las microvarillas escalonadas. Normalizando los espectros observamos que la banda del IR, representada en el cuadro de la Figura 5.14 a), no presenta diferencias significativas en la localización del máximo ni en la anchura de la banda en función del tipo de estructura.

En la Figura 5.14 b) está representada una ampliación del rango VIS-UV, entre 1,8 y 3,3 eV, de los espectros de PL de la Figura 5.14 a). Comparando las intensidades de

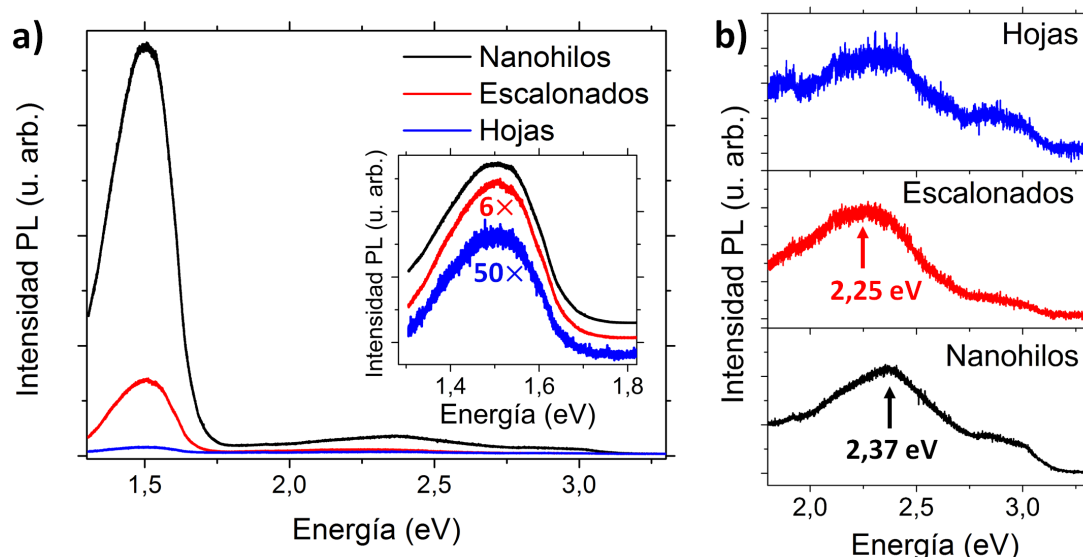


Figura 5.14: a) Espectros de PL sin normalizar medidos a temperatura ambiente ($T = 300$ K) de micro- y nanoestructuras alargadas de tipo nanohilos, hojas y estructuras escalonadas. En el recuadro de a) se muestra la banda del IR normalizada; b) Ampliación de la región VIS-UV de los espectros de PL mostrados en a).

la banda IR (I_{IR}) frente a la intensidad máxima en el rango VIS (I_{VIS}) mediante la relación I_{IR}/I_{VIS} se observa que para nanohilos el cociente $I_{IR}/I_{VIS} = 20,9$, mientras que para estructuras escalonadas se obtiene 11,9 y para hojas 2,2, por lo que la intensidad relativa de la banda del IR (1,52 eV) es mucho menor en las *hojas* que en los nanohilos. También se observan ligeros cambios en la posición del máximo del rango VIS. En las estructuras escalonadas se encuentra en torno a 2,25 eV y 2,37 eV en los nanohilos. La baja intensidad de las emisiones del VIS en las hojas no permiten identificar con claridad el máximo aunque podría encontrarse en torno a 2,3 – 2,4 eV. A diferencia de los espectros de CL, donde la emisión del UV (2,9 eV) podía llegar a dominar en la región VIS-UV de los nanohilos y estructuras escalonadas, en PL estas emisiones tienen menor intensidad relativa. Sin embargo, las muestras escalonadas siguen mostrando una menor señal de luminiscencia entre 2,8 y 3 eV en comparación con las hojas y nanohilos.

5.2. Estructuras de TiO₂ dopadas con Cr

Una vez estudiado el crecimiento de nano- y microestructuras de TiO₂ puro, pasamos en esta sección a analizar el crecimiento de estructuras de TiO₂ dopadas con

Cr.

Para la fabricación de estructuras alargadas de TiO₂ dopado con Cr se han empleado tres tipos de material precursor compactado. Por un lado se han empleado polvos comerciales de Ti metálico mezclado con α -Cr₂O₃ (fase corindón) y polvo de TiN mezclado con α -Cr₂O₃ en una proporción de entre 1–10 % cat. de Cr. Por otro lado, también se ha empleado polvo de nanopartículas dopadas con 5 y 10 % cat. de Cr (Cr05 y Cr10) crecidas mediante el método “*Liquid Mix*” caracterizadas previamente en el Capítulo 3. El procedimiento seguido para la fabricación de estructuras de TiO₂ dopado con Cr es similar al empleado anteriormente para la obtención de TiO₂ puro (Sección 5.1.1). Para más detalles sobre el método VS empleado se puede acudir a la Sección 2.1.2 del Capítulo 2. Los tratamientos han sido realizados bajo flujo continuo de Ar entre 800 y 1400 °C durante 2–15 horas, dependiendo del tipo de precursor. Los tratamientos realizados a temperaturas entre 800–900 °C han sido realizados en un horno tubular mientras que los de temperaturas comprendidas entre 1200–1400 °C han sido realizados en un horno tipo mufia. En la Tabla 5.2 están resumidos los parámetros empleados para la realización de los tratamientos realizados que, dependiendo del tipo de precursor, pueden ser de 1 o 2 etapas de temperatura.

Tabla 5.2: Lista de precursores empleados y sus correspondientes ciclos térmicos para la obtención de TiO₂ dopado con Cr.

Tratamiento	Ti+Cr ₂ O ₃	TiN+Cr ₂ O ₃	Cr05, Cr10
T_1 (°C)	800, 1300	300, 750	1200–1400
t_1 (h)	8, 10	3	5, 10, 15
T_2 (°C)	—	800, 1300	—
t_2 (h)	—	2–8	—
Flujo Ar (l/min)	1,6	0,8, 1,6	1,6

5.2.1. Caracterización estructural

En este apartado se van a analizar las características morfológicas y estructurales más relevantes de las muestras de TiO₂ dopado con Cr en función del precursor empleado. A partir de los difractogramas XRD se ha realizado un primer análisis de la estructura cristalina de las pastillas después de haber sido sometidas a los tratamientos térmicos.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

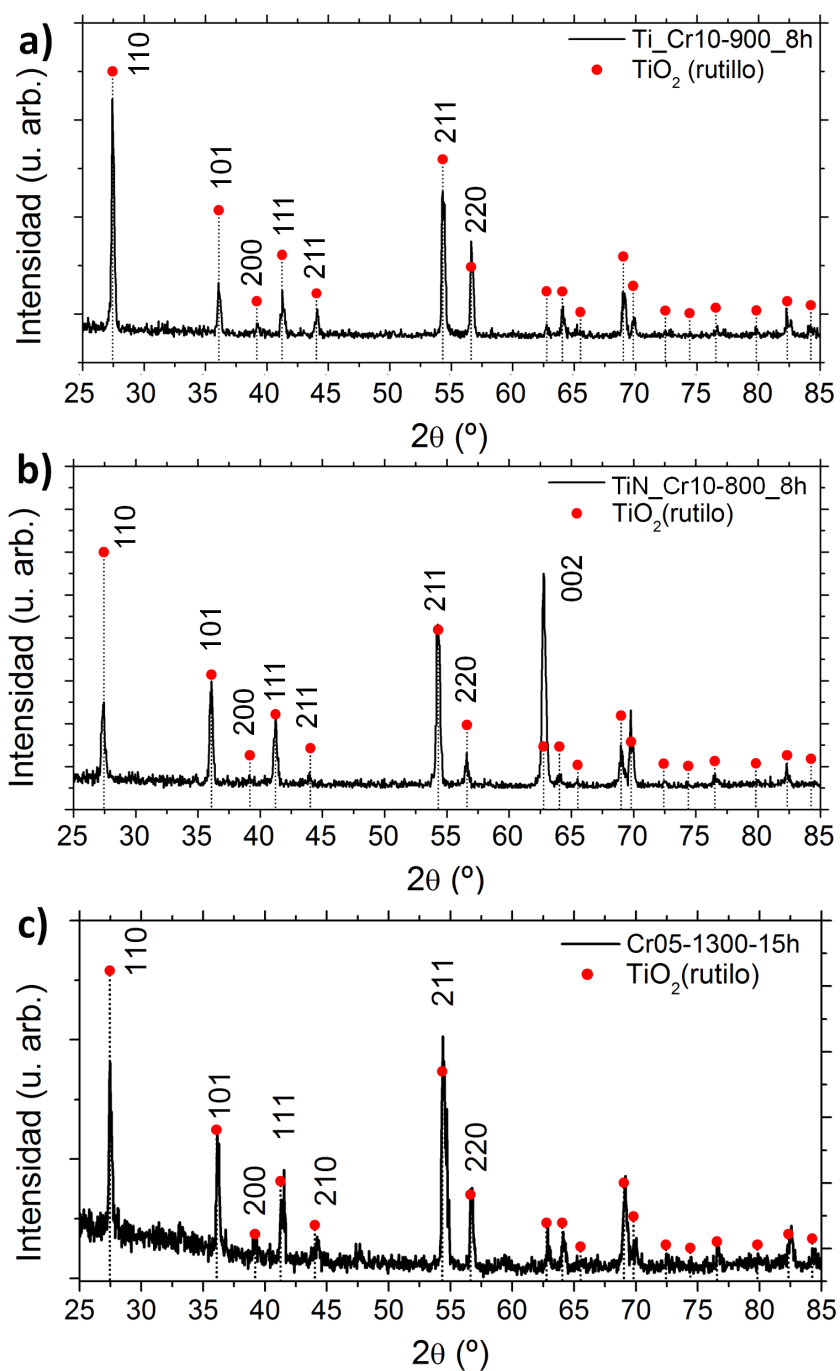


Figura 5.15: Patrones XRD de muestras de a) polvo de Ti metálico, b) polvo de TiN mezclados con Cr_2O_3 , y c) Cr05, sometidos a tratamientos térmicos VS.

Los difractogramas XRD obtenidos en las muestras sometidas a tratamientos térmicos VS compuestas inicialmente por $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (10 % cat. de Cr), $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (10 % cat. de Cr) y polvo de Cr05 se encuentran representados en las Figuras 5.15 a), b) y c), respectivamente. También se han incluido las posiciones teóricas de los máximos de XRD de la fase rutilo del TiO_2 (JCPDS No. 01-073-1765). Se puede apreciar que en todos los casos los patrones de XRD obtenidos se pueden indexar con la fase rutilo del TiO_2 , sin observarse restos de Ti metálico, TiN o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ en los casos donde se hayan empleado estos precursores (Figuras 5.15 a) y b)). Sin embargo, se pueden apreciar diferencias en las intensidades relativas de los máximos de difracción en función del tipo de precursor empleado. De esta forma, en la muestra de Ti_Cr10-900_8h (Figura 5.15 a)) los máximos de difracción dominantes corresponden a los planos (110) y (211) localizados en torno a $27,4^\circ$ y $54,3^\circ$. En TiN_Cr10-800_8h (Figura 5.15 b)) se observa una reducción de la intensidad relativa de los máximos de difracción asociados a los planos (110) y (220) en comparación con la muestra anterior (crecida a partir de Ti). En este caso, el máximo de difracción dominante corresponde a los planos (002) localizado en torno a $62,8^\circ$. En la Figura 5.15 c) se muestra el difractograma XRD de una muestra de Cr05-1300_15h donde tampoco se observan máximos que puedan indicar la posible segregación de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ u otros compuestos ternarios durante el tratamiento térmico a 1300°C . En este caso los máximos dominantes corresponden a los planos (211) seguido de (110) con posiciones 2θ en torno a $54,3^\circ$ y $27,4^\circ$, respectivamente.

Las variaciones en los planos dominantes observados en las muestras de TiO_2 dopado con Cr sugieren que los planos de cristalización preferencial son diferentes para cada tipo de precursor, donde también puede haber influido la presencia de Cr_2O_3 , ya que los planos dominantes y sus intensidades relativas son diferentes a los observados en las muestras de TiO_2 puro analizadas en el Apartado 5.1.1, y en mayor medida en la muestra crecida a partir de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, donde la señal de difracción asociada a los planos (002) es superior a todas las muestras analizadas.

5.2.2. Caracterización morfológica y análisis EDS

El estudio morfológico mediante microscopía SEM se va a mostrar junto con los resultados del análisis de la composición química mediante EDS, dividiendo los resultados en función del tipo de precursor empleado, empezando por las muestras fabricadas

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

a partir de $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, seguido por $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ para finalizar con las muestras crecidas a partir de polvo de nanopartículas de Cr05 y Cr10.

5.2.2.1. Precursor: $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$

En la Figura 5.16 a) se muestra una imagen de SE a bajos aumentos correspondiente a una muestra de Ti_Cr02-800_8h . En la superficie de la pastilla se observan principalmente granos sinterizados con una baja densidad de estructuras alargadas, que se encuentran generalmente en pequeños grupos dispersos como se muestra en el ejemplo de la Figura 5.16 b). En los tratamientos realizados a partir de Ti metálico (sin dopar) se observaron microvarillas escalonadas acabadas en punta (ver Figura 5.3 c)). En este caso, además de observarse una mayor densidad de microestructuras, éstas también poseen mayores longitudes, que en ocasiones superan la decena de μm , como se observa en la Figura 5.16 b). Sin embargo, las estructuras no siguen una dirección de crecimiento fija, por lo que su morfología es más compleja que en el caso de las crecidas a partir de Ti sin dopar. En los espectros de EDS se observan máximos de dispersión asociados a átomos Ti , Cr y O sin presencia significativa de impurezas. En la Figura 5.16 c) se comparan los espectros de EDS de una región sin estructuras (Granos) con otra donde se observan estructuras alargadas. Los espectros han sido normalizados respecto de los máximos de dispersión asociados al $\text{Ti}-\text{K}\alpha$. La baja concentración inicial de cromo ($\sim 2\%$ cat. de Cr) da lugar a una señal de Cr muy débil situada en torno a 5,4 keV, que ha sido ampliada en el cuadro de la Figura 5.16 c). Pese a que los resultados de la cuantificación indican bajos contenidos en Cr , $< 1\%$ cat., se puede observar que la presencia de Cr es dominante en las estructuras en comparación con los granos, donde la señal es prácticamente despreciable.

Con el fin de aumentar el contenido en Cr en las estructuras se ha aumentado el $\%$ Cr (hasta 10% cat.) en la mezcla inicial, así como la temperatura a la que se llevan a cabo los tratamientos hasta los 1300°C . En la Figura 5.17 a) se muestra la superficie de una muestra de Ti_Cr10-1300_10h compuesta principalmente por granos sinterizados que abarcan varias decenas de μm , con dimensiones superiores a los observados en tratamientos térmicos a menor temperatura. También se observa un incremento de las regiones facetadas, terrazas y escalones de dimensiones submicrométricas, como se muestra en la Figura 5.17 b). Algunos de los granos presentan facetas bien definidas que tienen una morfología ligeramente alargada, como se muestra en la Figura 5.17 c). El

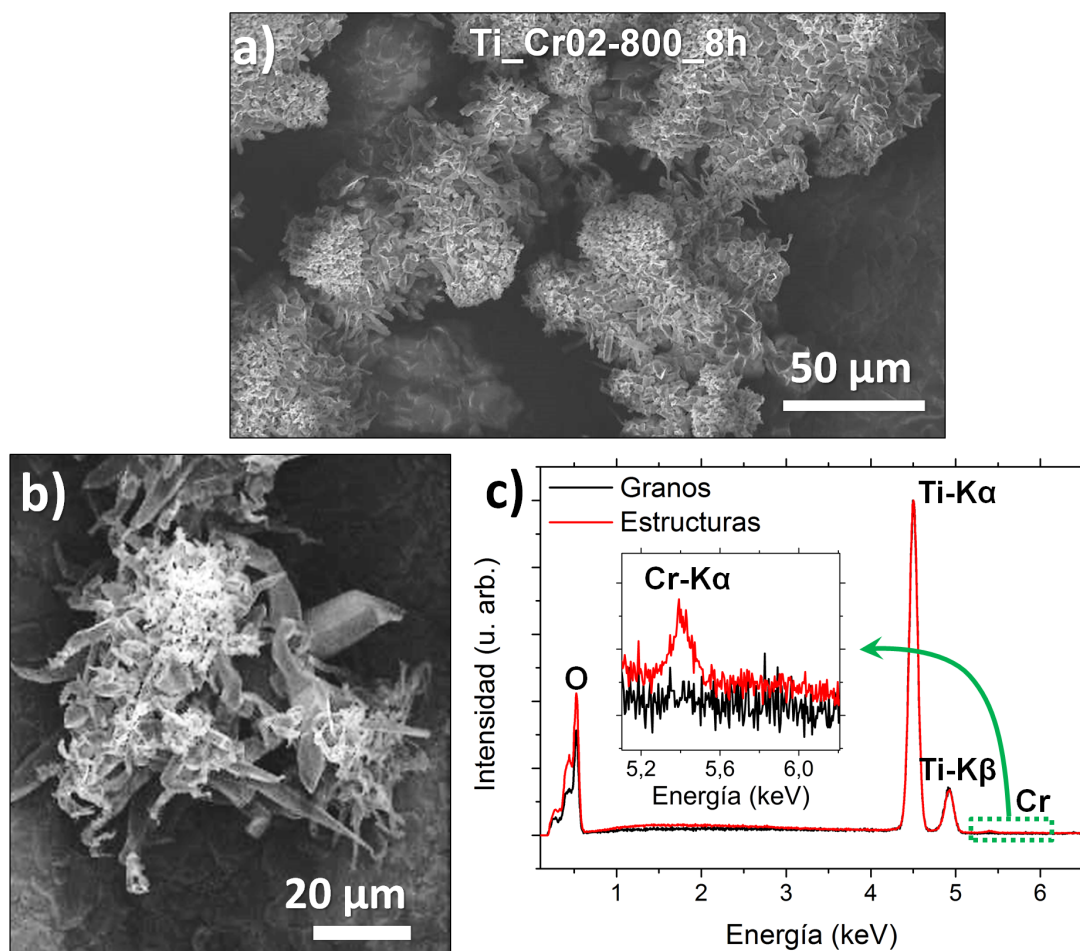


Figura 5.16: a) Imagen de SE de una muestra de $\text{Ti_CrO}_2\text{-800_8h}$; b) Grupo de microestructuras alargadas de morfología compleja; c) Espectros de EDS recogidos en granos y estructuras de la muestra $\text{Ti_CrO}_2\text{-800_8h}$. En el cuadro de c) se muestra la ampliación de la región donde se encuentra el máximo de dispersión $\text{Cr-K}\alpha$, en torno a 5,4 keV.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

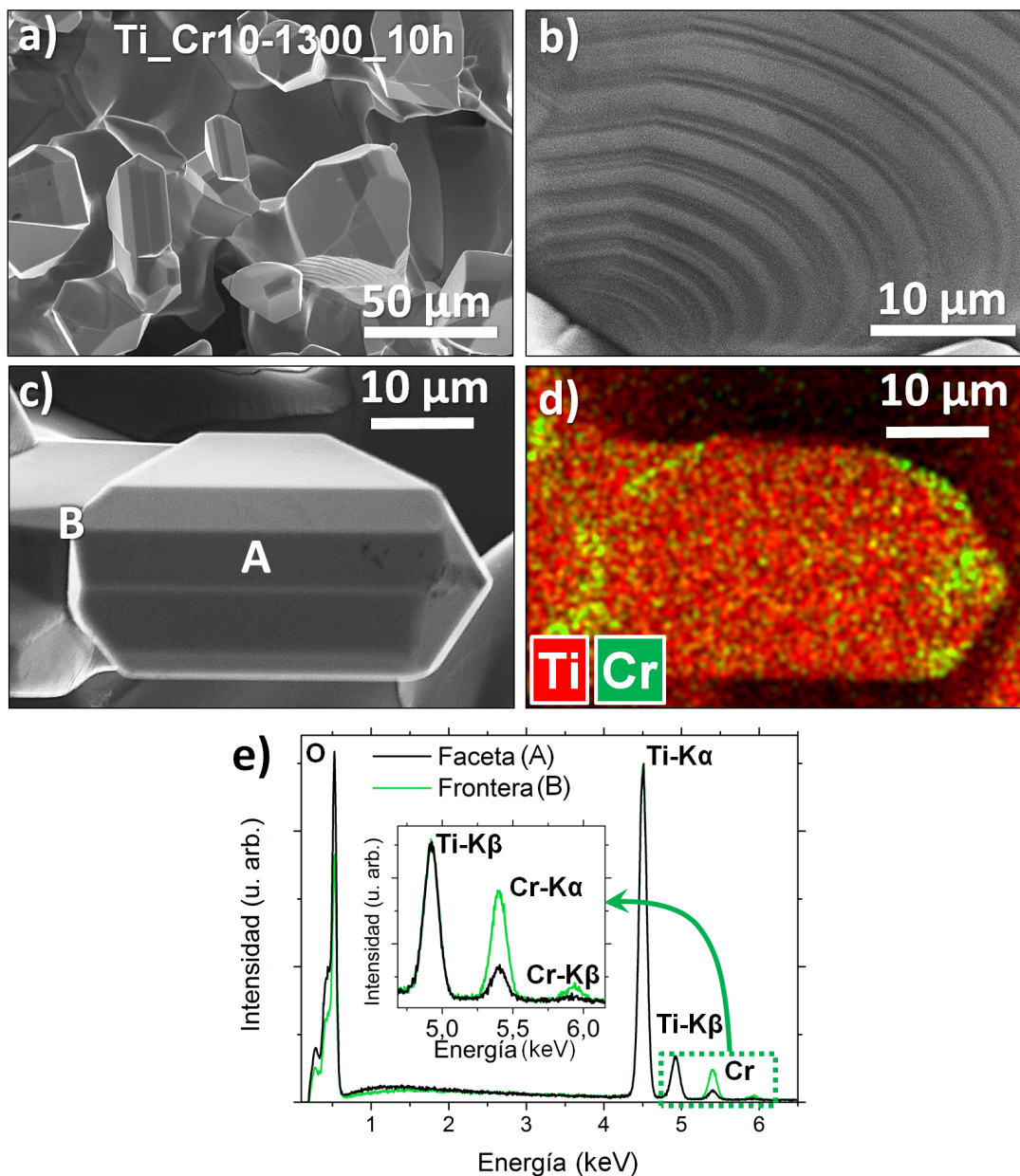


Figura 5.17: a) Imagen de SE de una muestra de Ti-Cr10-1300-10h ; b) Ampliación de una región con escalones y terrazas; c) Grano facetado ligeramente alargado; d) Mapa de composición química correspondiente a c) donde el Ti y Cr están asociados a los colores rojo y verde, respectivamente; e) Espectros de EDS adquiridos localmente en los puntos A (faceta) y B (frontera de grano) de la figura c). El recuadro de e) es una ampliación de la región de dispersiones asociadas a Ti K β y Cr K α , β .

mapa de composición química correspondiente se encuentra representado en la Figura 5.17 d), donde el Ti y Cr se han asociado a los colores rojo y verde, respectivamente. Se puede observar que la presencia de Cr no es completamente uniforme en las estructuras, observándose excesos de Cr en las regiones de fronteras de grano y en el extremo y aristas. Los espectros de EDS, representados en la Figura 5.17 e), muestran únicamente las contribuciones de O, Ti y Cr indicando que no hay presencia de impurezas en las muestras. En este caso se han mostrado los espectros adquiridos de forma local en una faceta (punto A en la Figura 5.17 c)) y en la frontera entre granos (punto B). En el recuadro de la Figura 5.17 e) se muestra una ampliación de la región entre 4,5 y 6,3 keV donde se puede apreciar la gran diferencia en la concentración de Cr en las facetas y en la frontera de grano. Los resultados de la cuantificación indican que la frontera (B) tiene hasta un $\sim 11\%$ cat. de Cr, mientras que en la faceta (A) se obtuvo un $\sim 3\%$ cat. de Cr y en la cuantificación general de la muestra se obtuvo un $\sim 4,4\%$ cat. Cr.

5.2.2.2. Precursor: $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$

En las muestras crecidas a partir de mezclas de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ entre $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ se observa menor variedad de estructuras en comparación con las muestras de TiO_2 sin dopar crecido a partir de TiN puro (Figura 5.6). Sin embargo, se observa una mayor densidad de estructuras en comparación con las muestras crecidas a partir de $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$. Las microestructuras se encuentran repartidas por toda la superficie de la pastilla y, a pesar de la reducida variedad de morfologías observada, a medida que se incrementa el contenido en Cr_2O_3 en la mezcla inicial, también se ha observado un ligero incremento en la densidad de microestructuras encontradas.

Las estructuras alargadas crecidas entre $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, a diferencia de las muestras analizadas previamente ($\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$), se encuentran dispersas por la superficie de la pastilla, como se observa en la Figura 5.18 a). La morfología de las microestructuras es similar a las observadas en las Figuras 5.10 c) y d). De esta forma, la mayoría de estructuras tienden a formar escalones transversales a medida que se reduce el diámetro hasta acabar en una punta. En muchos casos aparecen cambios de dirección de crecimiento, como se muestra en la estructura marcada con una flecha en la Figura 5.18 a). También se han observado estructuras que presentan nanoescalones transversales que finalizan en una punta, como la microestructura mostrada en la Figura 5.18 b).

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

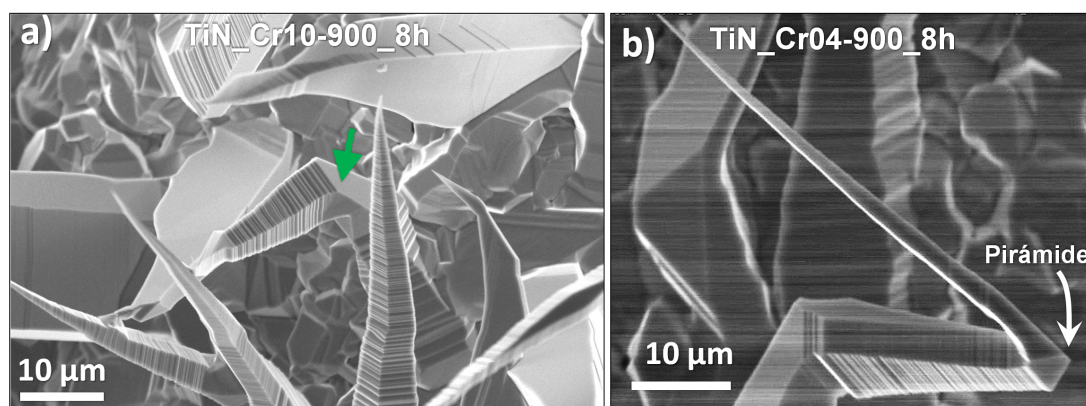


Figura 5.18: Imágenes de SE de a) estructuras escalonadas de TiN_xCr_y -900-8h indicándose con una flecha un cambio de dirección, y b) estructuras de TiN_xCr_y -900-8h acabada en una punta.

Para analizar convenientemente la composición química de las estructuras, éstas han sido previamente extraídas empleando una cinta de carbono con el objetivo de minimizar las impurezas de Al y Si observadas en los espectros medidos sobre la pastilla. La concentración de Cr observada en las estructuras es variable aunque en promedio es mayor a medida que se emplea más Cr_2O_3 en la mezcla inicial, con un valor máximo observado de aproximadamente 4,5 % cat. de Cr para las muestras crecidas a partir de $\text{TiN}_x\text{Cr}_{10}$ -900-8h. Los mapas de distribución de EDS mostrados en las Figuras 5.19 a) y b) muestran que el Cr se encuentra homogéneamente distribuido a lo largo de las estructuras escalonadas y puntas, respectivamente. En general su distribución es más homogénea que en las muestras crecidas a partir de $\text{Ti}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ aunque localmente se observan algunos excesos de Cr como se ha marcado en la Figura 5.19 b). También se ha observado una menor concentración de Cr en las puntas que en las facetas escalonadas, como se muestra en los espectros EDS normalizados de la Figura 5.19 c), correspondiente a una muestra $\text{TiN}_x\text{Cr}_{10}$ -800-10h donde se ha medido una concentración de $\sim 2\%$ cat. de Cr en la punta y $\sim 3\%$ cat. de Cr en la región escalonada.

Los tratamientos realizados a mayor temperatura (1250–1300 $^\circ\text{C}$) ofrecen un nuevo tipo de microestructuras alargadas. Estas microestructuras crecen principalmente en los bordes de las pastillas y se han observado únicamente en presencia de Cr_2O_3 empleando 1, 2, 4 y 10 % cat. de Cr en el polvo inicial. Tratamientos similares en ausencia de Cr en el precursor no dan lugar a ningún tipo de estructuras. En la Figura 5.20 a) se

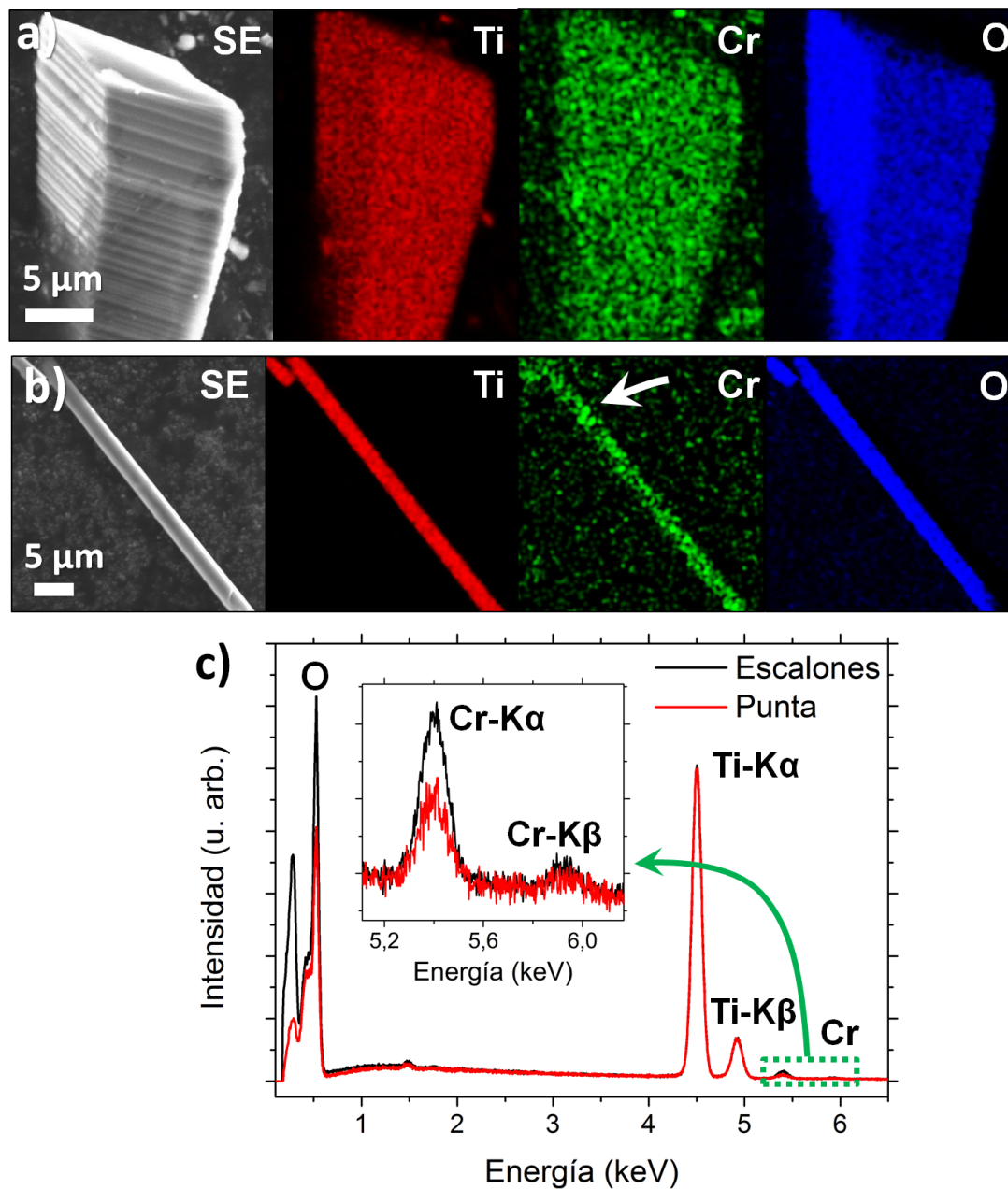


Figura 5.19: Imágenes de SE y mapas de distribución de EDS de Ti (rojo), Cr (verde) y O (azul) obtenidos en a) región escalonada de una microvarilla, y b) extremo en forma de punta de una microestructura. La flecha en b) indica una región con exceso de Cr; c) Espectros de EDS obtenidos en la región escalonada y en la punta de una estructura de $\text{TiN}_{10}\text{Cr}_{900.8\text{h}}$. El recuadro de c) corresponde a la región del espectro donde se encuentran las dispersiones de RX asociadas al Cr.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

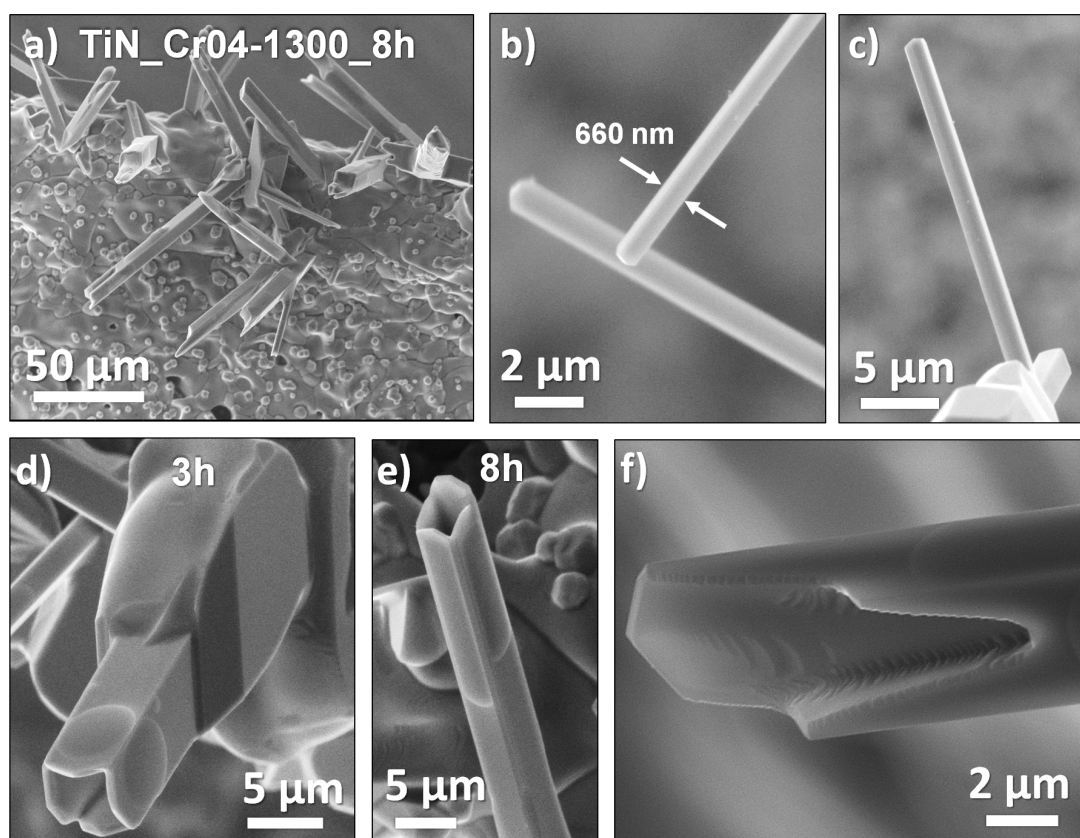


Figura 5.20: a) Borde de una pastilla de TiN_Cr04-1300_8h con microvarillas y microtubos; b),c) Microvarillas; Microtubos crecidos a 1300 ° durante d) 3 h, y e) 8 h; f) Microtubo con escalones en el interior.

muestra el borde de una pastilla de TiN_Cr04-1300_8h donde han crecido microvarillas y microtubos de sección cuadrada o rectangular. La principal diferencia que se puede apreciar a partir de las imágenes de SE es la ausencia de nanoescalones en las caras laterales y una sección uniforme prácticamente a lo largo de toda la microestructura, lo que nos puede indicar que la dirección de crecimiento es constante. Las dimensiones de las estructuras son variables, pudiendo encontrar varillas de sección sub-micrométrica como las que se muestran en la Figura 5.20 b), llegando a medir varias decenas de μm de longitud, como se observa en la microvarilla de la Figura 5.20 c) de $\sim 30 \mu\text{m}$.

Algunas de estas varillas están huecas en forma de microtubos de sección cuadrada o rectangular, como los mostrados en las Figuras 5.20 d), e) y f). En las Figuras 5.20 d) y e) se puede apreciar que el interior de estos microtubos se encuentra hueco, y

las caras laterales poseen un grosor submicrométrico. La anchura de los tubos es de aproximadamente 3–5 μm , mientras que su longitud puede variar en función del tiempo de tratamiento, llegando a superar varias decenas de μm en los tratamientos más largos. Como se aprecia en las Figuras 5.20 d) y e), el tubo crecido durante un tratamiento a 1300 °C durante 3 h tiene una longitud de aproximadamente 15 μm , mientras que un tubo con similar anchura y grosor de paredes, crecido durante 8 h, llega a superar los 30 μm . Algunos de los tubos presentan una o dos de sus caras parcialmente agrietadas permitiendo observar nanoescalones en su interior, como se puede apreciar en la Figura 5.20 f).

Para analizar la composición química, las microestructuras han sido depositadas sobre un sustrato de Si (100). Los mapas de distribución de EDS muestran que el Cr se encuentra homogéneamente distribuido a lo largo las microestructuras, aunque en ocasiones se observan excesos de Cr localizados en regiones intermedias. En la Figura 5.21 a) se observa que en la imagen de SE, el microtubo presenta caras lisas, mientras que en el mapa de EDS se observan excesos de Cr, principalmente en la zona marcada con una flecha. A partir del mapa de EDS de la Figura 5.21 b), se puede observar que el Cr en exceso se encuentra generalmente en el extremo de las microestructuras. A partir de los espectros de EDS se ha observado que el contenido de Cr en las microestructuras depende del % cat. de Cr de la mezcla de polvo de TiN+Cr₂O₃ inicial. En la Figura 5.21 c) están representados los espectros normalizados de EDS de microestructuras crecidas a 1300 °C durante 8 h donde se puede observar que la señal de RX procedente del Cr en las muestras de TiN_Cr10 es mayor que las de TiN_Cr04, seguido de TiN_Cr02. Los resultados de la cuantificación promediados se encuentran en la Tabla 5.3, con un valor máximo de $\sim 3\%$ cat. de Cr en las muestras crecidas a partir de TiN_Cr10.

Tabla 5.3: Concentración de Cr en estructuras - Cuantificación promediada de la concentración catiónica de Cr medida por EDS en estructuras crecidas con diferentes cantidad de Cr en la mezcla precursora.

Muestra	% cat. Cr
TiN_Cr01-1300.8h	$0,84 \pm 0,21$
TiN_Cr02-1300.8h	$1,01 \pm 0,18$
TiN_Cr04-1300.8h	$1,68 \pm 0,25$
TiN_Cr10-1300.8h	$3,07 \pm 0,29$

TiN_Cr10-1300_8h

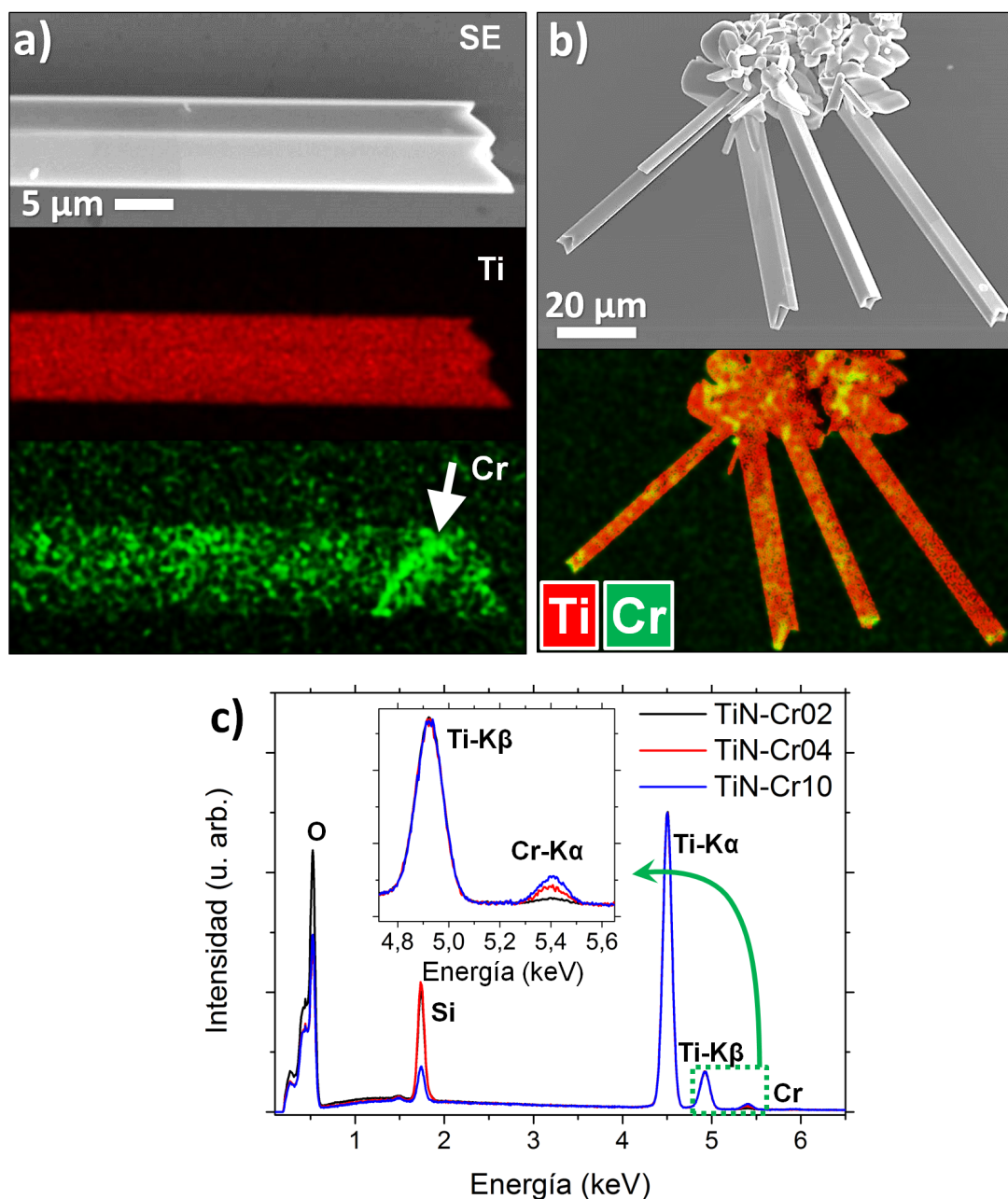


Figura 5.21: a) Imagen de SE y mapa de EDS de Ti (rojo) y Cr (verde) de un microtubo con exceso de Cr en la región marcada con una flecha; b) Grupo de microtubos y mapa de EDS donde se observa exceso de Cr en los extremos; c) Espectros de EDS normalizados de microestructuras crecidas a partir de mezclas de $\text{TiN} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de Cr inicial. El recuadro de c) muestra la ampliación de la región del espectro que comprende las dispersiones de RX de Ti-K β y Cr-K α .

5.2.2.3. Precursor: Cr05 y Cr10

En los tratamientos realizados a alta temperatura a partir de polvo de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Cr (Cr05 y Cr10) también se ha observado el crecimiento de microestructuras con morfología similar a la obtenida a partir de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, como microvarillas y microtubos.

En la imagen SEM de la Figura 5.22 a) se puede observar la superficie de una muestra sometida a un tratamiento térmico VS a 1200°C durante 5 h, compuestas principalmente por granos sinterizados de $5 - 10\ \mu\text{m}$ de diámetro. A medida que se incrementa el tiempo del tratamiento se pueden observar estructuras alargadas (varillas) de forma aislada, como se aprecia en la Figura 5.22 b), donde se observa una varilla de aproximadamente $500\ \text{nm}$ de diámetro y $45\ \mu\text{m}$ de longitud crecida sobre una muestra de Cr05 tratada durante 15 h a 1200°C .

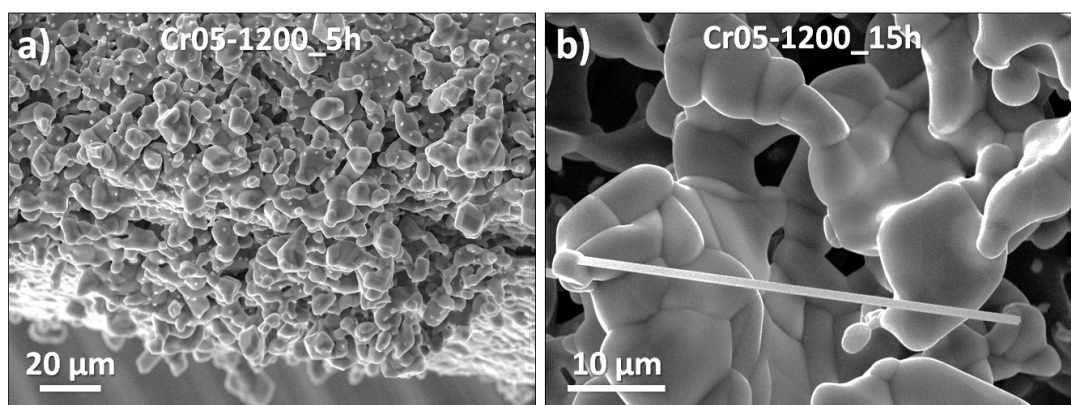


Figura 5.22: Imágenes de SE de muestras de Cr05 tratadas a 1200°C durante a) 5h, y b) 15 h.

Incrementando la temperatura a 1250°C durante 10 h se observa un mayor número de estructuras alargadas como microvarillas y microtubos, que crecen independientemente de la cantidad de Cr existente en el polvo precursor inicial (5 o 10 % cat. Cr). Tanto la sección como la longitud de las microestructuras es variable, aunque se encuentran en un rango de $3 - 10\ \mu\text{m}$ de sección y llegando a superar los $50\ \mu\text{m}$, como se observa en la imagen de SE de la Figura 5.23 a). A mayores temperaturas (1300°C) se siguen observando microvarillas y microtubos que crecen preferentemente en las regiones próximas al borde de la pastilla. En la Figura 5.23 b) se observa una

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

región con estructuras crecidas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 h. Las estructuras crecidas a estas temperaturas tienen dimensiones ligeramente mayores que las crecidas a $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Comparando con los resultados mostrados anteriormente, la densidad de estructuras con forma de tubo es mayor que la observada en los tratamientos realizados a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ con $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$. Además, en este caso es menos frecuente observar tubos con facetas laterales abiertas, por lo que la “calidad” de los microtubos es mejor al emplear Cr05 y Cr10 como precursor.

La presencia de estructuras se reduce drásticamente cuando la temperatura del tratamiento alcanza los $1400\text{ }^\circ\text{C}$, como se aprecia en la imagen SEM de la Figura 5.23 c). Aunque se pueden seguir observando algunos granos facetados, en general la superficie está compuesta por granos sinterizados con dimensiones de decenas o centenas de μm . En estas condiciones se favorecen los efectos de sinterizado y crecimiento de granos en lugar del crecimiento de estructuras alargadas.

En la Figura 5.24 se muestran algunos ejemplos de tubos crecidos a temperaturas entre $1250 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$. Muchos de estos tubos presentan características particulares como la presencia de cuatro puntas en uno de los extremos siguiendo la dirección de las aristas como se muestra en la imagen SEM de la Figura 5.24 a). Sin embargo, las microestructuras crecidas a estas temperaturas de forma general presentan caras planas y secciones rectangulares y cuadradas, como se muestran en los ejemplos de las Figuras 5.24 b) y c), respectivamente, donde además la anchura de las paredes de los tubos son del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$ o menor. La anchura de las microestructuras generalmente se encuentra en un rango de $2 - 10\text{ }\mu\text{m}$ mientras que su longitud es más variable, pudiendo encontrar estructuras desde pocas decenas de micrómetros hasta otras que llegan a superar los $100\text{ }\mu\text{m}$, generalmente en los tratamientos de mayor duración, como se observa las estructuras de la Figura 5.24 d) correspondiente a un tratamiento de 15 h de duración.

La proporción de varillas parece ser mayor en las muestras tratadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. En estas muestras muchos de los tubos tienen una entrada parcial o totalmente llena, como se observa en los ejemplos de las Figuras 5.25 a) y b). Esto sugiere que alguna de las varillas pueden ser producto del crecimiento continuo de las caras laterales de las estructuras que inicialmente tenían forma tubular. En la Figura 5.25 c) se muestra un tubo con el eje ligeramente orientado hacia el detector de SE del SEM donde se observa que las caras laterales han crecido llenando parcialmente el interior. En la Figura 5.25 d)

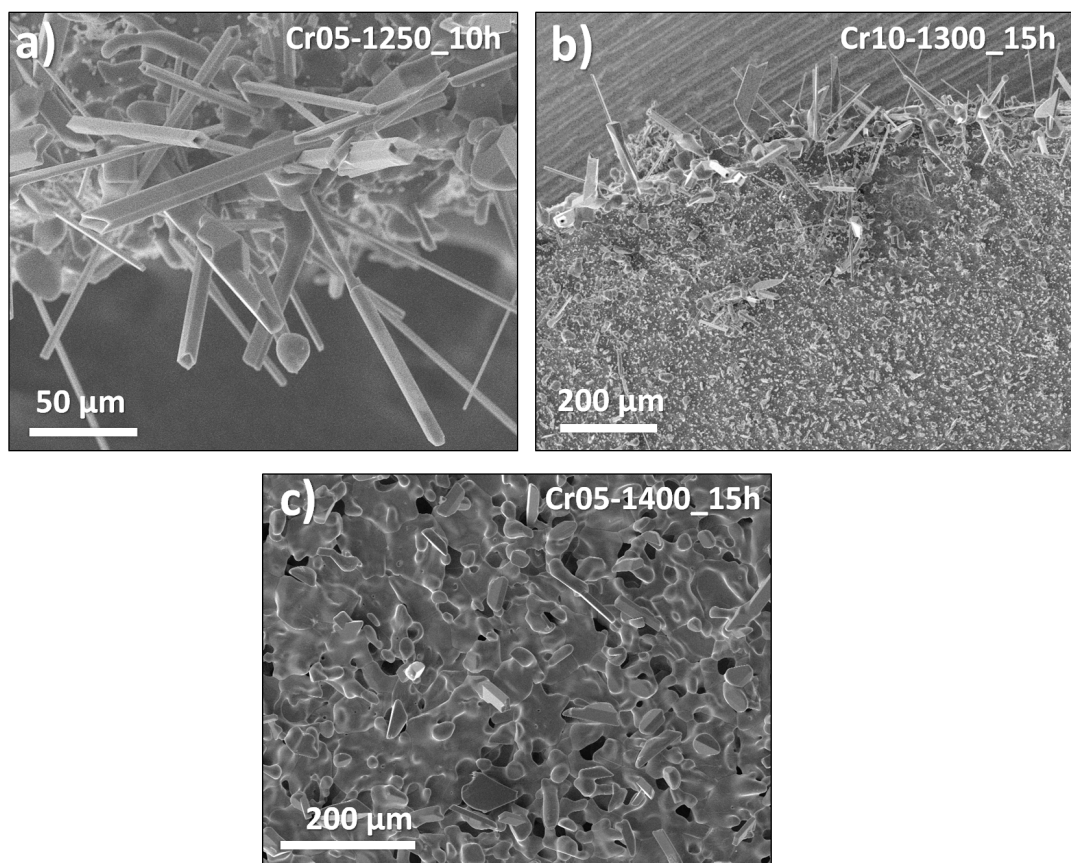


Figura 5.23: Imágenes de SEM de muestras de: a) Cr05 tratado a 1250 °C con microtubos y microvarillas, b) Cr10 tratado a 1300 °C con microestructuras en el borde de la pastilla, y c) Cr05 tratado a 1400 °C con granos facetados y sinterizados.

se muestra una ampliación donde se observan pequeños escalones alrededor del agujero central del tubo, lo que sugiere que el interior de los tubos se completa progresivamente hasta dar lugar a una varilla, en una etapa posterior.

También se ha observado que incrementando el tiempo de tratamiento hasta 15 h la mayoría de las microestructuras obtenidas eran de mayor grosor con forma de microvarillas y sólo se observaban un pequeño número de tubos huecos, estando la mayoría parcial o totalmente llenos. No se observaron diferencias en cuanto a la cantidad de microestructuras observadas o el tipo al modificar la cantidad de Cr presente en el precursor.

Por medio del análisis de espectros EDS se ha observado que el contenido catiónico

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

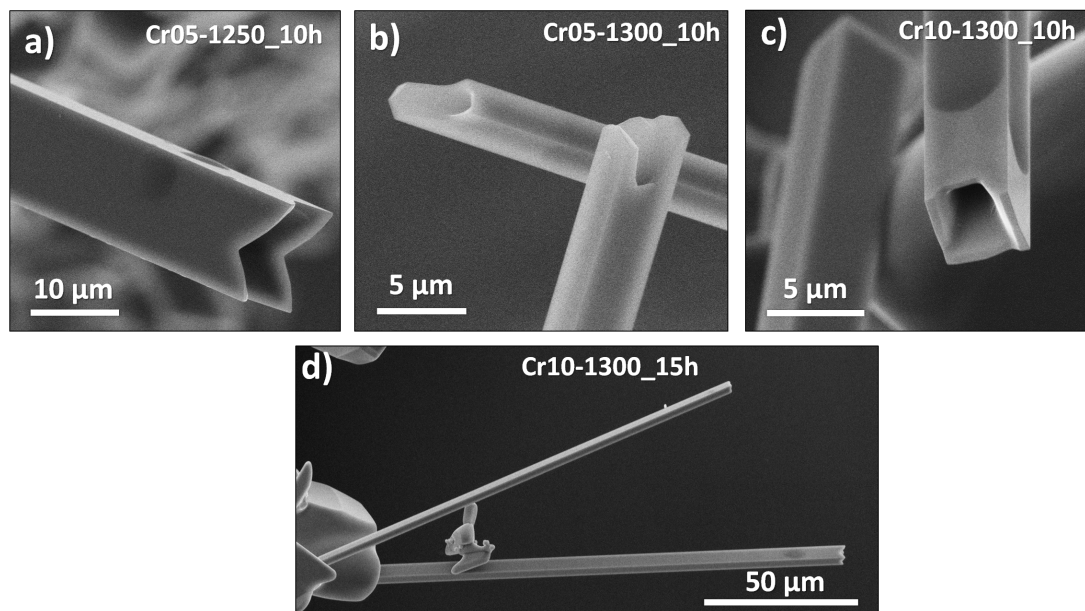


Figura 5.24: Imágenes de SE de microtubos crecidos a temperaturas entre 1250–1300 °C: a) Tubo finalizado en cuatro puntas, b) tubos de sección rectangular, c) tubos de sección cuadrada, y d) tubos de más de 100 μm de longitud.

de Cr en las microestructuras de TiO_2 depende tanto de la concentración en el polvo precursor inicial, que puede ser de 5 o 10 % cat. de Cr, como de los parámetros empleados para realizar los tratamientos térmicos VS. El contenido de Cr se ha medido con las microestructuras previamente depositadas sobre un sustrato de Si con el objetivo de cuantificar con la mayor precisión posible el contenido catiónico de Cr en las estructuras. En la Figura 5.26 a) se muestra la imagen de SE de un grupo de estructuras crecidas a 1300 °C durante 10 h depositadas sobre un sustrato de Si a partir de las cuales se han obtenido espectros de EDS. En la Figura 5.26 b) está representado el espectro de EDS correspondiente a una estructura tratada a 1300 °C durante 10 horas donde se observan las líneas de dispersión correspondientes al O y Ti procedente de la estructura y Si que procede del sustrato. En el recuadro de la Figura 5.26 b) se muestra la región del espectro comprendida entre 4,7 y 5,6 keV donde se observan las líneas $\text{K}\alpha$ y $\text{K}\beta$ características del Cr, lo que confirma la presencia de Cr en las estructuras.

En las Figuras 5.26 c) y d) se han representado distintos espectros de EDS normalizados respecto del valor de la intensidad de la línea $\text{Ti-K}\alpha$ con el objetivo de observar directamente las variaciones en el contenido de Cr en función de la concentración del de

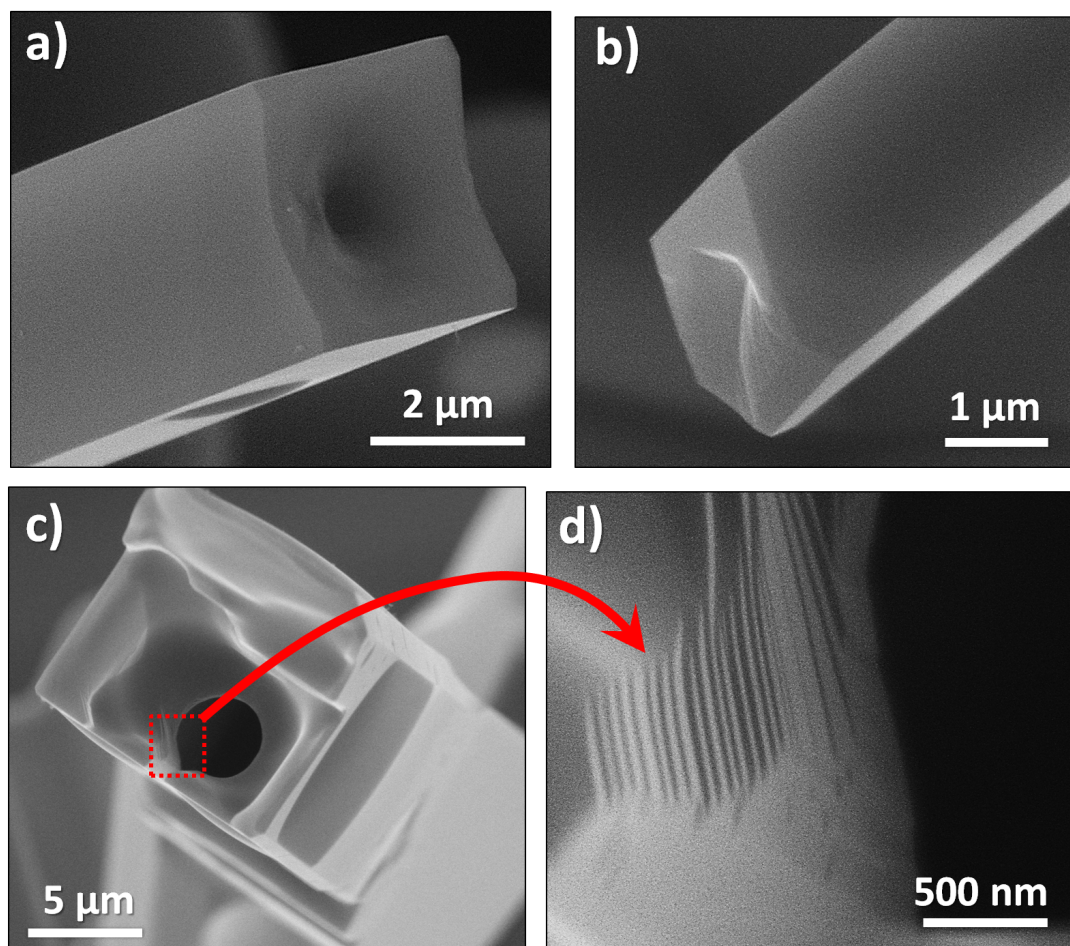


Figura 5.25: Imágenes de SE de: a) y b) tubos totalmente llenos, c) tubo parcialmente lleno, y d) ampliación del tubo c) donde se observan escalones en el interior del hueco central.

precursor inicial y tipo de tratamiento. De esta forma, en la Figura 5.26 c) se muestra la región entre 4,7 y 5,6 keV de muestras con diferente % cat. de Cr inicial sometidas a tratamientos térmicos a 1300 °C durante 10 horas, donde se observa que las muestras con un mayor contenido catiónico en el polvo inicial (10 % cat. de Cr) también tienen una mayor cantidad de Cr, tras ser sometidas al mismo tratamiento térmico. Sin embargo, la concentración de Cr de las estructuras es inferior al del polvo inicial, como se observa a partir del espectro de EDS de Cr05 de referencia incluido en las Figuras 5.26 c) y d).

En la Figura 5.26 d) se muestran espectros de EDS de estructuras crecidas a partir

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

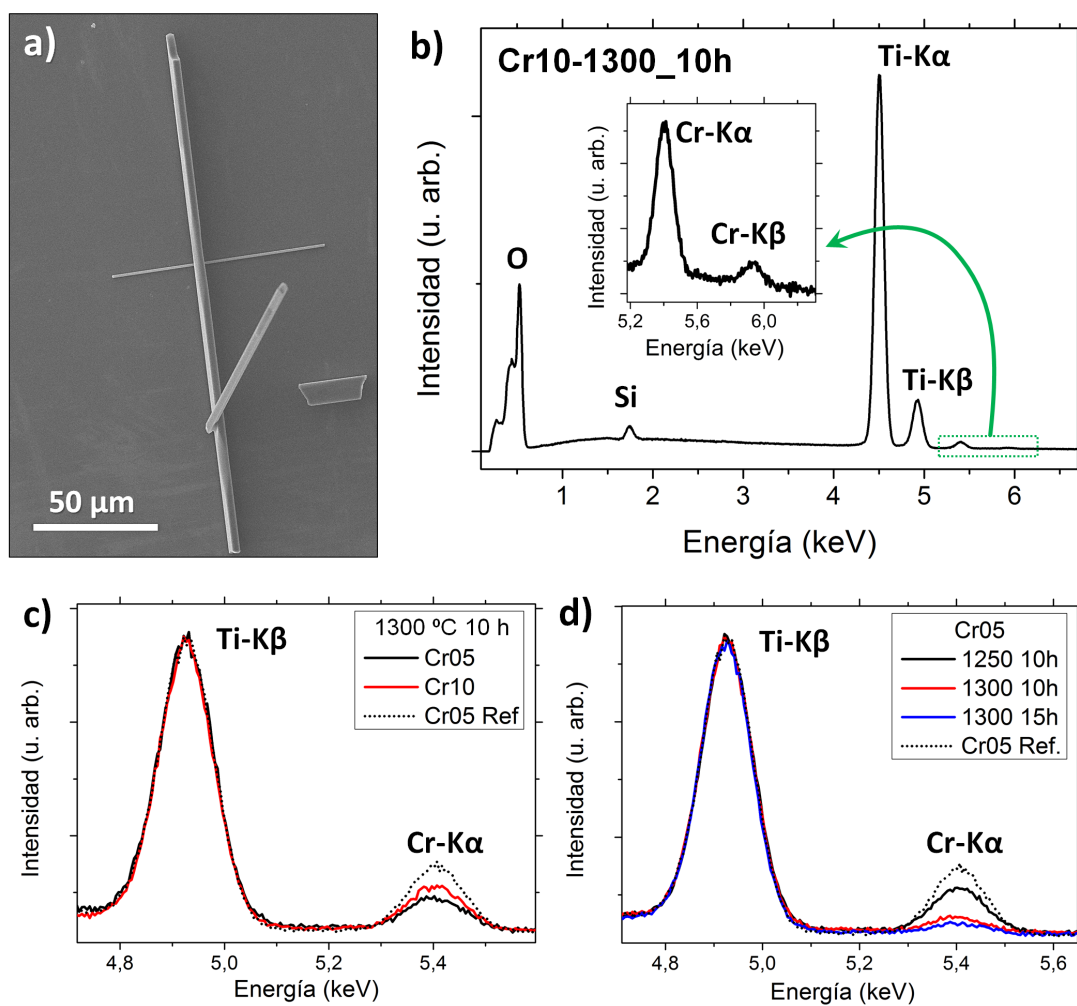


Figura 5.26: a) Imagen SEM de estructuras depositadas sobre Si; b) Espectro EDS de una microestructura sobre Si. En el recuadro se muestra la región entre 5,2 y 6,3 keV del espectro donde se sitúan las líneas $K\alpha, \beta$ del Cr; c) Espectros EDS normalizados de la región 4,7–5,6 keV de estructuras tratadas a 1300 °C durante 10 h empleando diferentes precursores (Cr05 y Cr10), y d) un mismo precursor (Cr05) sometido a diferentes tratamientos térmicos VS. El espectro EDS del precursor con 5 % cat. de Cr se ha incluido como referencia.

5.2 Estructuras de TiO₂ dopadas con Cr

de polvo de CrO₃ sometidas a diferentes tratamientos térmicos donde se observa que incrementando la temperatura del tratamiento de 1250 a 1300 °C el contenido de Cr en las microestructuras disminuye. De la misma forma, incrementando el tiempo de tratamiento, de 10 a 15 horas, el contenido de Cr final se reduce ligeramente. Los resultados de la cuantificación obtenida a partir de los espectros experimentales de EDS se encuentran resumidos en la Tabla 5.4. Los resultados han sido promediados en función del tipo de estructura analizada y el tipo de tratamiento térmico.

También se han observado algunas diferencias en el contenido de Cr en función del tipo de morfología de las muestras observadas. Generalmente se observa que las estructuras como microtubos o varillas poseen menor contenido catiónico que los granos sinterizados de la pastilla. Y de entre las microestructuras, los microtubos aparentemente poseen menor contenido de Cr que las microvarillas. En todos los casos, como se observa en las Figuras 5.26 c) y d), el contenido de Cr en las estructuras, al igual que los granos sinterizados, es menor que en el polvo precursor utilizado (ver Tabla 5.4).

Tabla 5.4: Concentración de Cr en estructuras - Cuantificación promediada de concentraciones catiónicas de Cr medidas por EDS en estructuras crecidas con diferentes tratamientos térmicos.

	5 % cat. Cr			10 % cat. Cr	
	Varilla	Tubo	Grano	Varilla	Tubo
1250 °C (10 h)	2,8 ± 0,3	1,3 ± 0,1	4,1 ± 0,3	—	—
1300 °C (10 h)	2,1 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2,7 ± 0,3	2,8 ± 0,3	2,6 ± 0,3
1300 °C (15 h)	1,8 ± 0,2	—	1,4 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2

En las Figuras 5.27 a) y b) están representadas las imágenes de electrones secundarios y los correspondientes mapas de composición química de Ti, O y Cr para una microestructura de forma tubular y una varilla de dimensiones micrométricas, respectivamente. Por medio de los mapas de EDS se ha podido comprobar que la distribución de Cr a lo largo de las estructuras presentan un alto grado de homogeneidad. Esto también se ha podido confirmar por medio de perfiles de línea, como se observa en el ejemplo de la Figura 5.27 c), donde la señal de RX asociados al Cr a lo largo de la línea marcada en la imagen de SE inferior, es prácticamente uniforme dentro de los límites de detección del sistema, lo que indica que no existen apenas variaciones locales en la concentración de Cr a lo largo de la microestructura analizada.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

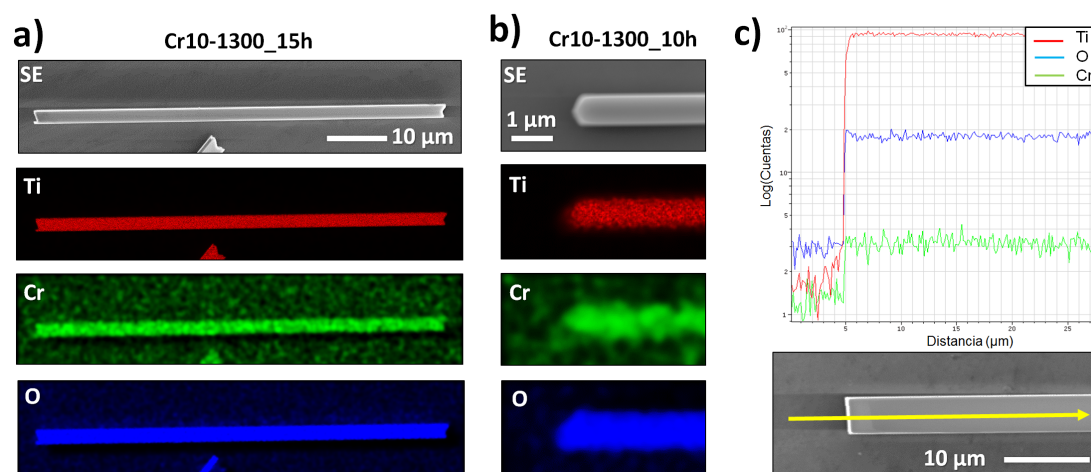


Figura 5.27: Imágenes de SE y mapas de EDS de Ti, Cr y O de a) microtubo y b) varilla; c) Perfiles de línea con las señales, en escala logarítmica, correspondientes a Ti, Cr y O a lo largo de una microestructura.

5.2.3. Caracterización cristalográfica de microtubos de TiO_2 dopados con Cr mediante EBSD y Raman

Este apartado va a estar dedicado a la caracterización cristalográfica de microestructuras de TiO_2 dopadas con Cr. Para ello, nos vamos a centrar en el estudio de microtubos y microvarillas, debido a la abundancia de este tipo de morfología obtenida a partir de tratamientos térmicos de entre 1250–1300 °C con dos tipos diferentes de precursor (TiN y TiO_2 dopado con Cr). También nos centraremos en las muestras crecidas a partir de Cr05 y Cr10 debido a que se ha obtenido una mayor homogeneidad en la distribución del Cr. Para el estudio de las características cristalográficas se han empleado dos técnicas complementarias como el análisis EBSD y espectroscopía Raman UV polarizada. Como se describe en el Capítulo 2, por medio del análisis de los patrones de Kikuchi generados por EBSD podemos determinar las orientaciones cristalográficas de los planos que forman los microtubos y microvarillas. En primer lugar, la superficie de las estructuras deben estar correctamente orientadas hacia la pantalla fosforescente del detector, de acuerdo a la geometría que precisa esta técnica. Para ello las estructuras se extraen de la pastilla depositándolas sobre un sustrato de Si (100).

En la Figura 5.28 a) se muestra la imagen SEM de un microtubo de *cuatro puntas* correspondiente a una muestra de Cr10-1300_15h como las descritas en el Apartado

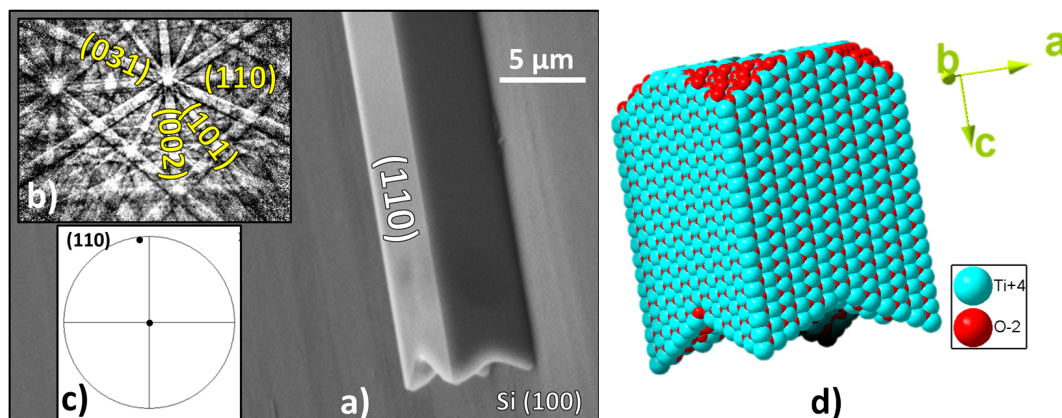


Figura 5.28: a) Imagen de SE de un tubo de TiO_2 dopado con Cr del tipo de *cuatro puntas*; b) Patrón de EBSD o líneas de Kikuchi indexado de acuerdo a la red cristalina del rutilo del TiO_2 y c) la figura polar correspondiente a la estructura observada; d) Modelo de bolas correspondiente al microtubo a).

5.2.2.3 con una de sus caras en contacto sobre la superficie de Si(100). En la Figura 5.28 b) se muestra el patrón de EBSD, obtenido sobre la superficie de la estructura, indexado de acuerdo a la estructura cristalina rutilo del TiO_2 , y en la Figura 5.28 c) se muestra la figura polar correspondiente. Tanto el patrón de EBSD como la figura polar muestran que la faceta expuesta del microtubo corresponde con el plano (110) de la estructura rutilo del TiO_2 . Estas medidas se han repetido en distintas zonas de la microestructura obteniendo patrones de EBSD exactamente iguales, lo que indica que los tubos son monocristalinos. En otros microtubos y microvarillas semejantes se han obtenido resultados similares, lo que indica que las caras de los microtubos corresponden a la familia de planos $\{110\}$ de la fase rutilo del TiO_2 . A partir de estas medidas podemos deducir que la dirección de crecimiento de las estructuras corresponde a la dirección [001]. En la Figura 5.28 d) se muestra un modelo de bolas de una supercelda de rutilo que reproduce la forma de uno de los tubos monocristalinos de *cuatro puntas* como el de la Figura 5.28 a).

Para confirmar la dirección de crecimiento de los microtubos y microvarillas estudiadas, cuyas caras laterales pertenecen a las familias de planos $\{110\}$, se ha empleado la técnica de espectroscopía Raman UV polarizado, dado que algunos de los modos vibracionales de la estructura cristalina rutilo son muy sensibles a la polarización del láser [107, 108]. En la Figura 5.29 c) se muestran los espectros característicos donde

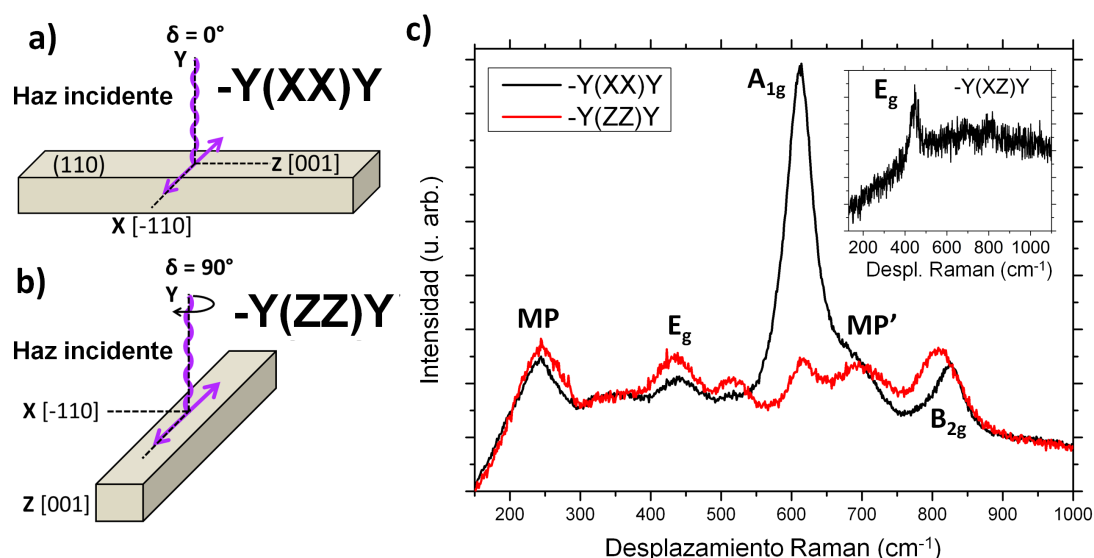


Figura 5.29: a), b) Modelos esquemáticos de la simetría de polarización del láser respecto de las microestructuras en configuración $-Y(XX)Y$ y $-Y(ZZ)Y$ de acuerdo a la notación de Porto [107]; c) Espectros Raman polarizados de un microtubo en configuración $-Y(XX)Y$ y $-Y(ZZ)Y$. Espectro Raman UV en configuración $-Y(XZ)Y$ en el recuadro de c).

los modos activos Raman MP (236 cm^{-1}), E_g (447 cm^{-1}), A_{1g} (612 cm^{-1}) y B_{2g} (826 cm^{-1}) corresponden con la fase rutilo del TiO_2 , de acuerdo a los resultados de la Tabla 3.3 del Capítulo 3. Las medidas se han realizado bajo dos configuraciones de simetría diferentes rotando la muestra respecto del eje normal a la superficie de la microestructura analizada. Durante el proceso se ha mantenido fijo tanto la polarización del láser como el polarizador de la luz dispersada. El sistema de coordenadas, referido respecto del sustrato sobre el que se encuentra la muestra, se ha elegido de tal forma que los ejes (X,Y,Z) corresponden con las direcciones cristalinas $[\bar{1}10]$, $[110]$ y $[001]$ respectivamente, como se indica en las Figuras 5.29 a) y b). Las simetrías elegidas, que se identifican como $-Y(XX)Y$ y $-Y(ZZ)Y$ de acuerdo a la notación de Porto [107, 108], están representadas esquemáticamente en las Figuras 5.29 a) y b) respectivamente.

Bajo la simetría $-Y(XX)Y$ la incidencia del láser es perpendicular al plano (110) del microtubo con el eje de polarización paralela a la dirección $[\bar{1}10]$ ($\delta = 0^\circ$) y perpendicular a la dirección de crecimiento de la microestructura. La luz retrodispersada es recogida con la misma dirección de polarización que la luz incidente. Rotando la muestra un ángulo $\delta = 90^\circ$ respecto de configuración $-Y(XX)Y$ también se modifican las

condiciones de excitación y observación. De esta forma, la simetría pasa a ser $-Y(ZZ)Y$, lo que significa que la polarización del láser incidente es paralela a la dirección de crecimiento de las estructuras. Los espectros Raman obtenidos con ambas configuraciones están representados en la Figura 5.29 c) donde se puede apreciar la alta sensibilidad a la polarización del láser, sólo observable en muestras monocristalinas.

Bajo estas condiciones podemos aprovechar esta alta sensibilidad al ángulo de polarización que presenta el modo de simetría A_{1g} (612 cm^{-1}) cuando la polarización de láser es paralela al plano (110) de la fase rutilo del TiO₂. El modo A_{1g} tiene una intensidad relativa que domina el espectro Raman en la geometría $-Y(XX)Y$ ($\delta = 0^\circ$) mientras que su intensidad relativa se reduce drásticamente al cambiar la geometría del experimento a $-Y(ZZ)Y$ ($\delta = 90^\circ$). Este efecto se puede explicar en función de la variación de las componentes del tensor de dispersión Raman según la simetría de la polarización del láser respecto de la orientación del monocristal [107]. Además, si rotamos el eje del polarizador 90° estando en simetría $-Y(XX)Y$ seleccionamos la configuración $-Y(XZ)Y$, obtenemos como resultado el espectro mostrado en el recuadro de la Figura 5.29 c), donde sólo se observa la componente E_g (447 cm^{-1}) de la fase rutilo [107]. Este efecto y la drástica reducción de la intensidad relativa del modo A_{1g} (612 cm^{-1}) respecto del modo E_g (447 cm^{-1}) al cambiar de simetría $-Y(XX)Y$ a $-Y(ZZ)Y$ nos indica que la estructura está creciendo a lo largo de la dirección [001] de la estructura cristalina de rutilo, confirmando así los resultados obtenidos mediante EBSD.

Esta dependencia del espectro Raman con el ángulo de polarización ha sido verificada empleando un monocristal de TiO₂ (110) en fase rutilo. En la Figura 5.30 a) se observa cómo disminuye de forma gradual la intensidad del modo A_{1g} (612 cm^{-1}) a medida que el monocristal de rutilo (110) es rotado desde $\delta = 0^\circ$ hasta $\delta = 90^\circ$, comenzando desde la geometría $-Y(XX)Y$. El modo A_{1g} está relacionado con el movimiento de oxígenos ortogonales al eje c que se desplazan paralelamente a los planos $\{110\}$ y $\{1\bar{1}0\}$ de la celda unitaria del rutilo, como se muestra en el esquema de la Figura 5.30 b). El modo E_g está relacionado con vibraciones traslacionales antisimétricas de oxígenos a lo largo del eje c (Figura 5.30 c)). Esto explica la dependencia de la intensidad relativa en función de la geometría del sistema respecto del monocristal. Esta dependencia angular de la intensidad de los modos A_{1g} sigue la relación teórica:

$$I \sim |a \cos^2 \delta + b \sin^2 \delta|^2 \quad (5.1)$$

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

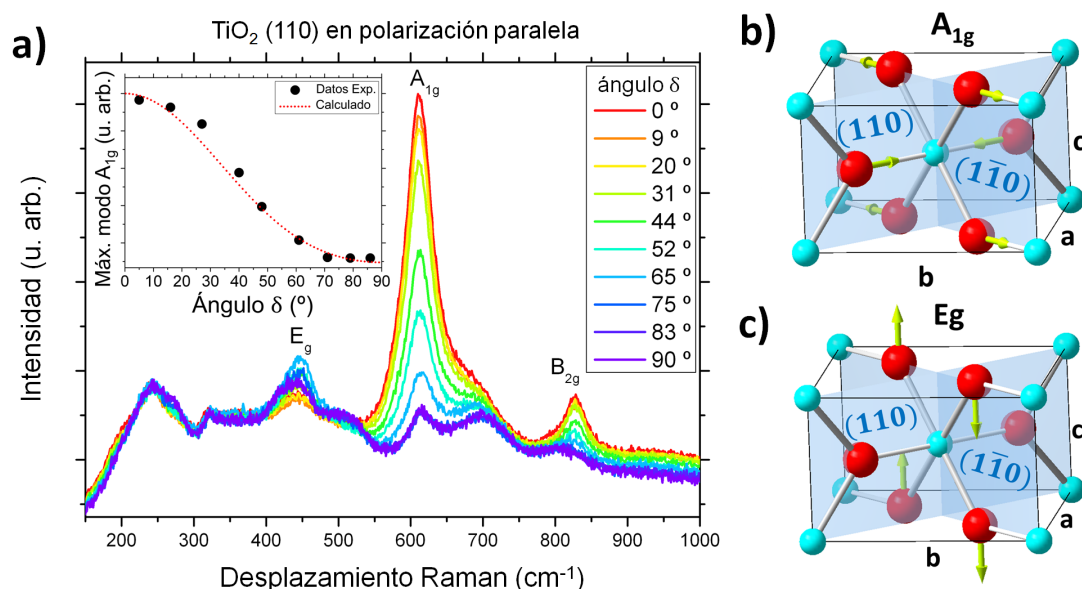


Figura 5.30: a) Espectro Raman UV obtenido a partir de un monocristal (110) de rutilo (TiO_2) en función del ángulo δ mostrando una disminución de la intensidad relativa del modo A_{1g} ; Modelos esquemáticos de las vibraciones características asociados a los modos vibracionales de simetría: b) A_{1g} y c) E_g . En b) y c) se han indicado los planos (110) y ($\bar{1}\bar{1}0$).

donde a y b son los componentes del tensor Raman del modo A_{1g} [108], y δ el ángulo de polarización relativo al eje X del sistema de coordenadas empleado. En el recuadro de la Figura 5.30 a) se muestra la evolución de la intensidad del modo A_{1g} en función de δ y el ajuste a una curva como la indicada en la Ecuación 5.1. Por lo tanto, combinando las técnicas de espectroscopía Raman UV y el análisis de patrones de EBSD podemos determinar de forma inequívoca la dirección de crecimiento de los microtubos estudiados en este Capítulo, que corresponde con la dirección [001].

En el siguiente Capítulo se realiza un estudio más amplio y detallado sobre los efectos de la incorporación del Cr en microtubos y microvarillas de TiO_2 .

5.3. Discusión

La gran variedad de métodos de fabricación de nanoestructuras de TiO_2 con alta relación de aspecto, como nanohilos y nanovarillas, se debe al creciente interés en aprovechar las propiedades físicas y químicas del TiO_2 en un gran número de aplicaciones como catálisis [28], producción de energía [235] o sensado de gases [26] donde un incremento de la relación superficie/volumen da lugar a una mayor la eficiencia del material. Las estructuras alargadas también permiten integrar el TiO_2 en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [68, 236, 237] y así ampliar el número de aplicaciones. De esta forma se han empleado métodos *sol-gel* [65], hidrotermales [67], CVD, PLD, VLS [68] o anodización catódica [26, 69] para la síntesis de nanoestructuras alargadas de TiO_2 como nanohilos y nanovarillas.

Las condiciones de alta temperatura encontradas por Maestre *et al.* [41] para el crecimiento de microestructuras alargadas de TiO_2 a partir de TiO_2 puro ($\sim 1500^\circ\text{C}$) no han podido ser optimizadas mediante el uso de nanopartículas de TiO_2 como precursor. La elevada temperatura de fusión del TiO_2 (1840°C [41]) dificulta llegar a las condiciones de presión de vapor necesarias para el crecimiento de estructuras mediante VS [72]. Algunas estrategias como emplear un material precursor con menor temperatura de fusión, o de baja temperatura de oxidación han permitido reducir la temperatura de crecimiento. Por ejemplo, Sun *et al.* [238] consiguieron reducir la temperatura de crecimiento de nanoestructuras de SnO_2 de 1400°C [41] a 800°C empleando Sn como material precursor en lugar de polvo de SnO_2 . De la misma forma Zhang *et al.* [72] demostraron que el crecimiento de nanohilos de ZnO se reduce de 800 a 500°C al emplear Zn en lugar de ZnO. En nuestro caso hemos comprobado que empleando TiN o Ti como material precursor es posible reducir la temperatura de los tratamientos VS obteniendo nano- y microestructuras a temperaturas comprendidas entre 800 y 900°C , donde la dinámica del flujo de Ar sobre la pastilla, así como un mayor control de la atmósfera oxidante podrían ser factores a tener en cuenta para la promoción de un tipo de microestructura en particular.

Los resultados obtenidos en los tratamientos térmicos empleando Ti metálico como precursor indican que la “ventana de crecimiento” de estructuras es relativamente reducida, de entre 850 y 900°C , para microvarillas lisas y microvarillas escalonadas. Las

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO₂

microestructuras son más gruesas en los tratamientos a mayor temperatura y su longitud se incrementa ligeramente a medida que se prolonga la duración de los tratamientos, sin embargo la relación de aspecto que se consigue es muy baja (menor que 1:10). En el caso de los nanohilos, con una relación de aspecto mayor que las microvarillas, la “ventana de crecimiento” puede ser incluso menor, ya que sólo se ha observado una baja densidad de nanohilos en los tratamientos de 1 h de duración a 850 °C. Pese a que el Ti metálico tiene un punto de fusión relativamente alto (1668 °C [68]), es un material que se oxida rápidamente y a bajas temperaturas, incluso a temperatura ambiente [239]. Este podría ser el motivo de la baja densidad de estructuras alargadas observada ya que la rapidez con la que se oxida la superficie del Ti impide alcanzar las condiciones necesarias para el crecimiento de estructuras, además de limitar la duración de los tratamientos a 1 o 2 h. También se han observado estructuras escalonadas que ocupan prácticamente toda la superficie de las pastillas cuyas dimensiones, desde cientos de nm hasta μm , se pueden controlar variando el tiempo de los tratamientos térmicos. Estas estructuras podrían servir como centros de nucleación para asistir el crecimiento de estructuras alargadas empleando otro precursor, como podría ser TiN, reduciendo considerablemente el tiempo de los tratamientos térmicos. En la literatura apenas existe información sobre el crecimiento de estructuras alargadas de TiO₂ mediante VS empleando polvo de Ti metálico como precursor. Sin embargo, es más frecuente encontrar estudios donde se emplean láminas de Ti para la fabricación de nanoestructuras alargadas mediante anodización catódica [69]. Nechache *et al.* [68] consiguieron crecer nanohilos de TiO₂ iniciando el crecimiento mediante VLS a 800 °C empleando Au como catalizador, para posteriormente crecer nanohilos mediante PLD utilizando un blanco de Ti. Sin embargo, la relación de aspecto de los nanohilos alcanzada por este método es muy reducida.

Empleado TiN como material precursor se ha obtenido una “ventana de crecimiento” de estructuras superior, entre 800 y 900 °C, donde se ha observado una gran variedad de morfologías (nanohilos, varillas, *hoja*, placas,...) con alta relación de aspecto, que podría llegar a alcanzar una relación de 1:1000 en el caso de los nanohilos de menor diámetro (~ 40 nm). Pese a la gran cantidad de estudios centrados en la fabricaciones de estructuras alargadas de TiO₂, existe escasa información acerca de estructuras de crecimiento bidimensional como *hojas* o placas. Algunos ejemplos como los estudios realizados por Cheng *et al.* [240] y Zhou *et al.* [241] obtuvieron estructuras de morfología

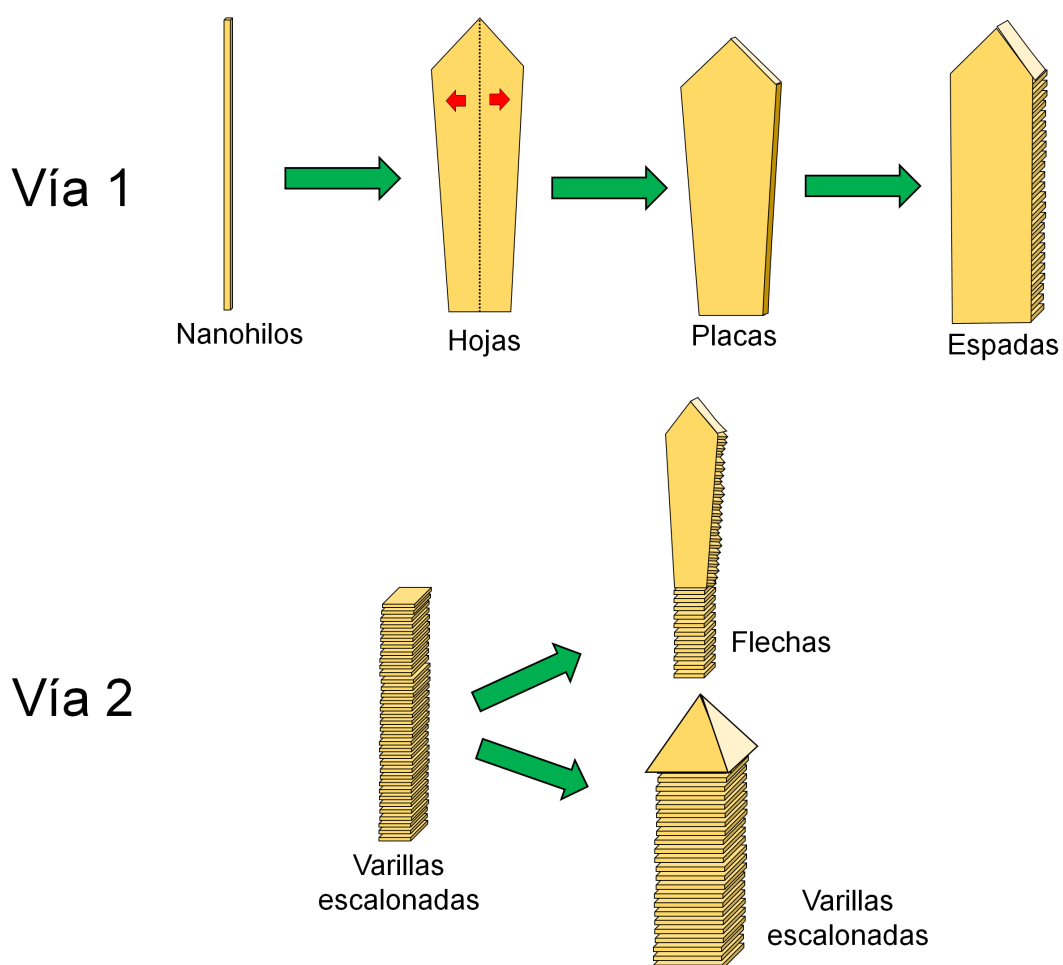


Figura 5.31: Esquema de las etapas de crecimiento de las nano- y microestructuras crecidas empleando TiN como precursor.

bidimensional de TiO_2 (rutilo) con forma de placas y nanocintas, aunque la relación de aspecto conseguida es baja en comparación con las obtenidas en este trabajo de investigación.

El crecimiento de las estructuras con distinta morfología se produce de forma simultánea en una misma pastilla, donde las estructuras de menor dimensión lateral (como nanohilos de alta relación de aspecto) se encuentran en la región menos oxidada (centro de la pastilla) y las estructuras de mayores dimensiones (microvarillas escalonadas) se encuentran en la región más oxidada de la pastilla, hacia el borde. De esta forma, dentro de un mismo tratamiento térmico se pueden observar las diferentes etapas de crecimiento de las estructuras de TiO_2 , siguiendo un esquema de crecimiento

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

como el de la Figura 5.31, donde las microestructuras podrían ser etapas posteriores al crecimiento de nanohilos (vía 1) o varillas escalonadas (vía 2). En la primera vía se forman estructuras bidimensionales como *hojas*, placas o espadas simétricas respecto de un eje central. En la segunda vía se daría un crecimiento menos anisótropo dando lugar a las puntas de flechas o a microvarillas escalonadas de sección de $\sim 1 - 2 \mu\text{m}$ y alta relación de aspecto, que en las regiones próximas al borde de la pastilla (más oxidadas) crecen hasta dar lugar a microvarillas acabadas en pirámide de mayor grosor. Algunos casos como las *espadas* podrían ser etapas de crecimiento posteriores a las placas o *flechas*. Que el crecimiento, se desarrolle por dos vías diferentes sugiere que los mecanismos de crecimiento de estructuras 2D (*hojas*, placas) y estructuras escalonadas podría ser distinto. Gao *et al.* [242] observaron un crecimiento 2D a partir de estructuras 1D en CdS que atribuyen a un diferente ratio de crecimiento de ciertos planos cristalinos durante el proceso VS. En el TiO_2 se conoce que los planos más estables energéticamente son los de la familia $\{110\}$ [45, 240, 241], de forma que es probable que el crecimiento bidimensional se desarrolle a lo largo de estos planos. La alta simetría de las estructuras tipo hoja sugiere además que el crecimiento 2D se produce en las dos direcciones perpendiculares al nanohilo que sirve de “semilla”. Un mecanismo similar podría ser el que produzca las estructuras escalonadas, cuyo crecimiento se debe al apilamiento de placas bidimensionales a lo largo de la dirección de crecimiento, como también ha sido observado en otros sistemas como ZnO [243].

Los resultados de la CL y PL sugieren diferencias en la estructura de defectos en función del tipo precursor empleado, y tipo de morfología. De esta forma, las muestras crecidas a partir de Ti metálico muestran una menor intensidad relativa en la banda del IR (1,52 eV) asociado a defectos intersticiales de Ti^{3+} [140]. Esto podría indicar que la superficie de Ti presenta baja deficiencia de oxígeno. Las estructuras de menor dimensión crecidas empleando TiN como nanohilos y hojas tienen una mayor emisión relativa de CL en el rango VIS, relacionada con defectos de oxígeno [65, 143, 145], en comparación con la banda del IR, relacionada con intersticiales de Ti^{3+} [140]. De esta forma, la intensa señal de PL de los nanohilos indican una gran densidad de defectos, tanto Ti^{3+} como V_O , lo que puede indicar una superficie altamente reactiva adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas [142]. Las estructuras escalonadas siguen mostrando una gran señal de PL aunque con una menor relación de emisiones I_IR/I_VIS . El crecimiento escalonado da lugar a una alta densidad de defectos, que en este caso puede

estar afectando principalmente al mecanismo de recombinación de los defectos de O. Finalmente, las estructuras tipo hojas o placas presentan un alto grado de cristalinidad, como ha sido posible comprobar a partir de los espectros Raman polarizados, lo que puede indicar que se tratan de estructuras monocristalinas o con dominios cristalinos de grandes dimensiones. Esto puede ser la razón de obtener tan poca señal de luminiscencia asociada a defectos. Las emisiones del rango UV en torno a 3 eV pueden ser debidas a recombinaciones radiativas de electrones excitados en la BC con huecos de la BV, ya que la energía de estas emisiones es próxima al intervalo de energías prohibidas del TiO_2 ($\sim 3,05$ eV [188]). Sin embargo, en los nanohilos estas emisiones son más intensas, por lo que también pueden ser de tipo excitónico debido a electrones auto-atrapados en unidades octaédricas TiO_6 [146].

Las mezclas de Ti o TiN con Cr_2O_3 ha permitido obtener estructuras alargadas a temperaturas por debajo de 900°C favoreciendo el crecimiento de microvarillas con nanoescalones en las caras laterales, similares a las observadas en ausencia de Cr_2O_3 en la mezcla. Por otro lado, el Cr inhibe el crecimiento de nanohilos y microvarillas de alta relación de aspecto. Sin embargo, los frecuentes cambios de dirección de crecimiento sugieren que el Cr favorece el desarrollo de ciertos planos cristalinos del TiO_2 lo que puede indicar una menor energía de difusión del Cr a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas en la fase rutilo del TiO_2 . Mediante los patrones de difracción XRD se observó que los planos (002) dominan en los tratamientos realizados a partir de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$. La familia de planos {001} del TiO_2 (rutilo) son los menos estables energéticamente [45]. Cheng *et al.* [240] consiguieron estabilizar los planos (001) en presencia de MoO_3 , por lo que es probable que el Cr tenga un efecto similar en los tratamientos realizados a $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

Los tratamientos a alta temperatura, en un rango de entre $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$, dan lugar a estructuras de morfología tubular y microvarillas de sección cuadrada o rectangular de alta cristalinidad formadas por caras laterales que podrían considerarse monocristales de TiO_2 . Estas estructuras sólo han sido observadas en presencia de Cr, empleando dos tipos de precursor diferentes (TiN y np de TiO_2 dopadas con Cr). El máximo contenido en Cr observado es, en valor promedio, de un 3 % cat. de Cr. En las muestras crecidas a partir de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ se observó una menor homogeneidad en la distribución del Cr en comparación con las muestras crecidas a partir de Cr05 y Cr10. Chiodi *et al.* [130] observaron que el co-dopado de TiO_2 con Cr y N incrementa la solubilidad del Cr. De

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

esta forma, la presencia de N durante el crecimiento podría explicar el aumento de la concentración de Cr de forma local observada mediante EDS. De acuerdo a nuestros resultados, es probable que el Cr se difunda preferentemente a lo largo de los planos $\{110\}$ del TiO_2 (rutilo) favoreciendo el crecimiento anisótropo que da lugar a estructuras como microtubos y varillas de sección cuadrada o rectangular.

Gracias a la combinación de las técnicas EBSD+Raman se ha podido determinar de forma inequívoca la dirección de crecimiento de los microtubos, sin necesidad de utilizar técnicas más habituales como la microscopía electrónica de transmisión. El análisis de los patrones de EBSD y espectros Raman polarizados indican que los planos laterales de las estructuras corresponden a planos (110) del TiO_2 (rutilo). La baja energía superficial asociada a la familia de planos $\{110\}$ en comparación con otros planos de la fase rutilo del TiO_2 [45] puede favorecer un tipo de crecimiento como el observado en las microestructuras tubulares y varillas crecidas a temperaturas superiores a 1200 °C. En el presente estudio se ha demostrado que la presencia de Cr durante el crecimiento de microestructuras favorece el desarrollo de los planos (110), lo que sugiere que el Cr tiene facilidad para difundirse a lo largo de estos planos cristalográficos.

El hecho de que en las muestras tratadas a mayor temperatura o durante más tiempo la presencia de estructuras tubulares disminuya en favor de microvarillas puede ser debido a que los microtubos representan una fase más temprana de crecimiento, que en una etapa posterior daría lugar a microvarillas. De esta forma, el grosor de las paredes de los tubos siguen creciendo durante el tratamiento, siendo más acelerado a mayor temperatura por una mayor difusión del material precursor. Este mecanismo se ha observado analizando la parte central de los tubos (Figura 5.25 c)) donde la oquedad central del tubo se encuentra parcialmente llena y llegando a observarse incluso los escalones que indican que el crecimiento de las caras se produce hacia el interior de las estructuras dando lugar finalmente a microvarillas. Este mecanismo de crecimiento también ha sido observado en otros sistemas tetragonales que cristalizan en fase rutilo como IrO_2 [244], SnO_2 [74] o GeO_2 [245].

En la literatura se pueden encontrar algunos estudios que datan desde finales de los años 90 donde se han conseguido fabricar estructuras de TiO_2 en fase anatasa con morfologías tubulares empleando tratamientos hidrotérmicos en disolución acuosa [64], mediante anodización electroquímica [70], o mediante síntesis *sol-gel* utilizando sulfatos de amonio y nanotubos de carbono (CNT) como molde [66], por citar algunos

ejemplos. Sin embargo, existen muy pocos estudios donde se haya conseguido crecer tubos monofásicos de rutilo o con alto grado de cristalinidad, generalmente debido a que los nanotubos de anatasa colapsaban durante el proceso de transición de fase. En este campo Eder *et al.* [246] consiguieron fabricar nanotubos de rutilo policristalino mediante síntesis *sol-gel* utilizando CNTs como molde. A pesar de poder controlar el diámetro de las caras internas, el método requiere de un proceso de combustión para retirar los restos de CNT lo que puede modificar las prestaciones del material resultante. En 2010 Kim *et al.* [247] consiguieron obtener nanotubos de TiO_2 utilizando nanopartículas de anatasa con diferentes tamaños sometidas a tratamientos térmicos entre 500 y 1300 °C. Sin embargo, pese a obtener nanotubos de TiO_2 policristalino, sólo los tratamientos a altas temperaturas (> 1000 °C) daban como resultado rutilo monofásico. En 2011 Niwa *et al.* [248] proponen un método para la síntesis de micro- y nanotubos de rutilo monocristalino utilizando un sistema de alta presión denominado *Celda de Yunque de Diamante* en el que someten a una placa de Ti metálico a una presión de hasta 2 GPa bajo radiación láser IR. Sin embargo, en el método no se especifica la temperatura alcanzada durante el crecimiento, aunque se estima que es inferior a 3000 K. En nuestro caso se ha conseguido obtener microtubos de forma reproducible a temperaturas del orden de 1250 °C, pudiendo controlar la concentración del dopado variando parámetros como la temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos. Hasta la fecha, no se han encontrado otros estudios centrados en la síntesis de estructuras tubulares monocristalinas de rutilo.

El interés en modificar las propiedades físicas y químicas de estas nanoestructuras mediante el dopado se debe a su potencial para aplicaciones donde una estructura cristalina con propiedades físico-químicas, ópticas o mecánicas características permitan mejorar o ampliar campos de investigación como puede ser el diseño de microdispositivos optoelectrónicos o sensores. En la literatura se pueden encontrar estudios de nanotubos de TiO_2 dopados con C o N empleando métodos térmicos en atmósfera controlada [22, 28]. También se ha conseguido dopar con una gran variedad de metales como W, Mo, Al, Ta, Zr o Nb durante el proceso de crecimiento de los tubos [22]. Otros métodos más comunes como la implantación iónica han sido empleadas por Ghicov *et al.* [70] para obtener nanotubos de TiO_2 dopados con Cr. Sin embargo, como es común a este método, las muestras precisan de un proceso de recocido posterior para recuperar la cristalinidad perdida durante el bombardeo iónico. En nuestro caso, el proceso

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

de dopado y cristalización se realiza durante el crecimiento. La temperatura empleada en los tratamientos térmicos y la alta cristalinidad observada podrían indicar que el Cr se encuentra incorporado en la posición más estable dentro de la red cristalina del TiO_2 (rutilo), que a la vista de los resultados podría ser mediante la sustitución de átomos de Cr en posiciones octaédricas de iones Ti^{4+} . De esta forma, los microtubos y microvarillas de TiO_2 dopadas con Cr pueden servir como modelo para el estudio de la incorporación del Cr en TiO_2 (rutilo), y en particular, se podrán estudiar los efectos del Cr en el plano (110). Estos efectos van a ser estudiados en profundidad en siguiente Capítulo.

5.4. Conclusiones

En el presente Capítulo se ha estudiado la fabricación de estructuras alargadas de TiO_2 puro y dopado con Cr empleando tratamientos térmicos VS empleando diferentes tipos de precursor. Usando Ti metálico y TiN se han conseguido micro y nanoestructuras de TiO_2 de alta pureza. Las muestras crecidas en tratamientos de 1–2 h a partir de Ti dan lugar a una baja densidad de estructuras alargadas y una gran densidad de nanoestructuras escalonadas. Se ha observado que la rápida oxidación del Ti dificulta el crecimiento de estructuras mediante el proceso VS, aunque la gran densidad de nanoescalones podrían actuar como centros de nucleación para asistir el crecimiento de nanoestructuras combinando con otros precursores.

Los tratamientos con TiN como precursor dan lugar a una gran variedad de morfologías como nanohilos y microvarillas con una relación de aspecto muy alta (entre 1:100 y 1:1000) además de estructuras laminares (*hojas* y placas) y varillas con facetas nanoescalonadas. El crecimiento de estructuras de morfología bidimensional mediante VS es muy poco frecuente en TiO_2 (rutilo), por lo que una optimización de las condiciones de flujo y temperatura de crecimiento podría permitir estudiar el mecanismo de crecimiento en profundidad. Algunas de estas morfologías, como las bi-dimensionales, presentan gran interés al ser muy poco frecuentes y poco estudiadas en el caso del TiO_2 (rutilo) y podrían mejorar su aplicabilidad.

Mediante el análisis de los espectros de CL y PL se ha observado que las muestras crecidas empleando Ti como precursor muestran una baja densidad de defectos

intersticiales Ti^{3+} , mientras que en las muestras crecidas empleando TiN como precursor muestran una mayor señal de luminiscencia. Tanto la señal total de luminiscencia, como la intensidad relativa asociada a los defectos intersticiales de Ti^{3+} dependen del tipo de estructura, siendo mucho más eficiente para los nanohilos frente a las placas.

Añadiendo Cr_2O_3 al polvo precursor se ha observado que se favorece el crecimiento de microestructuras alargadas a temperaturas por debajo de 900 °C. En tratamientos térmicos a temperaturas comprendidas entre 1250–1300 °C se han observado microtubos y microvarillas de sección cuadrada o rectangular que no habían sido observados en ausencia de Cr. Los resultados de EDS confirman la presencia de Cr en las microestructuras hasta un $\sim 3\%$ cat. de Cr. El contenido es más homogéneo y controlable empleando como material precursor Cr05 y Cr10 en lugar de $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, pudiendo controlar el contenido en Cr variando parámetros como la concentración de Cr inicial, tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos. Mediante la combinación de técnicas EBSD+Raman se ha determinado que la dirección de crecimiento de las microvarillas y microtubos dopados con Cr corresponde a la dirección [001]. Los resultados de la caracterización cristalográfica sugieren que el Cr se difunde preferentemente a lo largo de los planos $\{110\}$ del TiO_2 (rutilo) favoreciendo el crecimiento anisótropo que da lugar a estructuras de morfología tubular y varillas de sección cuadrada o rectangular.

5. Crecimiento de Micro- y Nanoestructuras Alargadas de TiO_2

6

Caracterización de microtubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

Conocer el mecanismo de incorporación del Cr y las modificaciones que produce en las propiedades físicas y electrónicas del TiO_2 , así como los cambios asociados a la morfología, tiene gran interés debido a su potencial en aplicaciones en diversos campos como la optoelectrónica [70, 92], catálisis y fotocatálisis [82, 130, 180], sensado de gases [249], aplicaciones magnéticas [90] o producción y almacenamiento de energía [25], por citar algunos ejemplos.

En este Capítulo se va a profundizar en la caracterización de microtubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr crecidas mediante tratamientos VS empleando nanopartículas Cr05 y Cr10 como precursor. La escasa información que existe en la literatura sobre estructuras monocristalinas tubulares de TiO_2 , y dopadas con Cr en particular, hacen que las estructuras estudiadas en el presente Capítulo sean de especial interés por sus características morfológicas, calidad cristalina y homogeneidad del dopado, únicas hasta la fecha. El estudio realizado sobre los microtubos y microvarillas puede servir como modelo para estudiar otros sistemas que cristalizan en la fase rutilo como CrO_2 , SnO_2 o RuO_2 [44]. Se prestará especial atención a los efectos de la incorporación del Cr en los modos vibracionales del TiO_2 mediante la espectroscopía Raman UV y VIS polarizada, así como al estudio de las propiedades ópticas mediante el análisis de espectros de CL y PL, utilizando como referencia los estudios previos del Capítulo 3 realizados sobre el material precursor (Cr05 y Cr10). La estructura electrónica se estudiará en profundidad mediante experimentos XPS, XPS resonante y XAS, y los resultados se van a comparar con simulaciones de la densidad de estados (DOS) defectos puntuales en TiO_2 (vacantes de oxígeno, Cr sustitucional y defectos combinados) mediante DFT.

6.1. Efectos del dopado con Cr en el espectro Raman de TiO_2 monocristalino

En los Capítulos 3 y 4 se ha estudiado con detalle la influencia de una gran variedad de dopantes en el espectro Raman de las fases cristalinas rutilo y anatasa del TiO_2 . Sin embargo, las muestras estudiadas previamente estaban compuestas por polvo formado por nanopartículas de decenas de nm, por lo que en cada espectro se recoge la señal procedente de las dispersiones Raman de todas las partículas orientados aleatoriamente expuestas bajo el haz del láser ($\sim 2 \mu\text{m}$ de diámetro). Bajo estas condiciones se pierden los efectos de anisotropía de los modos vibracionales respecto de la polarización del láser. En el Apartado 5.2.3 del Capítulo 5 se ha comprobado que es posible observar efectos de anisotropía de los modos vibracionales debido a que las microestructuras en forma de microtubos y varillas son monocristalinas y se han analizado de forma aislada. De entre los modos vibracionales del TiO_2 (rutilo), el más sensible a la anisotropía es el modo de simetría A_{1g} (611 cm^{-1}), gracias a ello ha sido posible determinar la dirección de crecimiento de las varillas y tubos, como se ha detallado en el Capítulo 5.

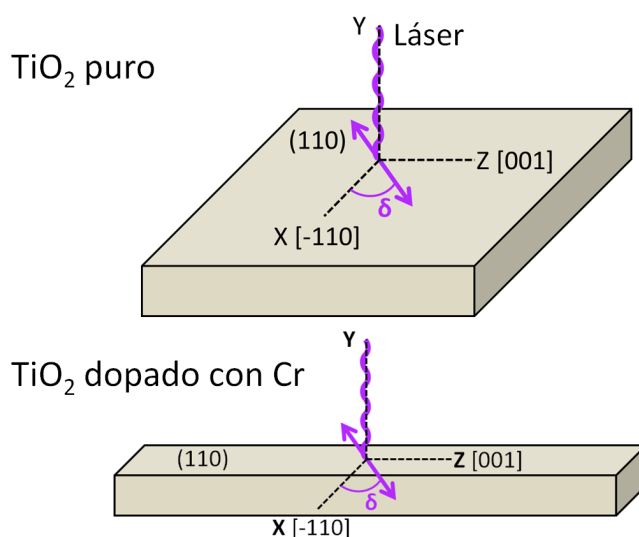


Figura 6.1: Esquemas de la incidencia del láser y ángulo de polarización δ para un monocristal de TiO_2 (110) y una microestructura de TiO_2 (110) dopada con Cr.

Para estudiar el efecto del Cr en el espectro Raman se ha realizado un estudio similar al descrito en el Apartado 5.2.3 del Capítulo 5 comparando, en esta ocasión,

6.1 Efectos del dopado con Cr en el espectro Raman de TiO₂ monocristalino

las diferencias entre los espectros Raman de un monocristal de TiO₂ (110) puro y la superficie de una microestructura de TiO₂ dopada, que de acuerdo a los resultados obtenidos mediante EBSD (Apartado 5.2.3 del Capítulo 5), corresponde a un monocristal de TiO₂ (110) dopado con Cr. En la Figura 6.1 se muestran los esquemas que representan el montaje experimental para la obtención de espectros Raman polarizados para un monocristal de TiO₂ (110) y una microestructura de TiO₂ (110) dopada con Cr, donde se indica la dirección de incidencia del haz del láser y el origen del ángulo de polarización δ . La polarización del láser se encuentra en todo momento paralela a la superficie (110) de los monocristales.

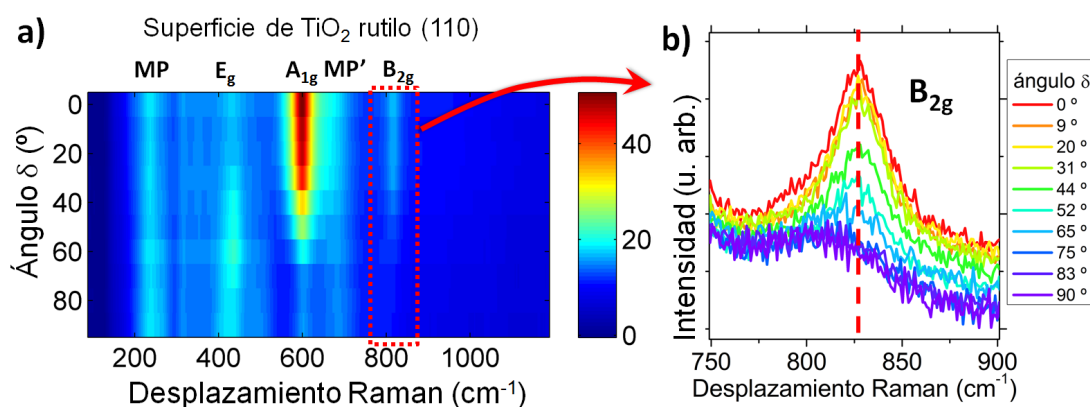


Figura 6.2: a) Mapa de intensidad Raman en función de la energía de los modos vibracionales (eje X) y el ángulo de polarización δ (eje Y) para un monocristal de rutilo (110); b) Ampliación de la región entre 750–900 cm⁻¹ donde se observa la evolución del modo B_{2g}.

En el mapa de la Figura 6.2 a) está representada la intensidad de señal Raman (de acuerdo a la leyenda de la barra de colores de la derecha) en función de la energía de los modos vibracionales en cm⁻¹ (eje X) y el ángulo de polarización δ entre 0 y 90° (eje Y) para un monocristal de TiO₂ (110) según el esquema de la Figura 6.1. En la parte superior del mapa se han marcado las posiciones de los modos vibracionales característicos de la fase rutilo. Se puede observar que los modos más sensibles al ángulo de polarización (paralela al plano (110) del rutilo) son los de simetría A_{1g} (611 cm⁻¹) y B_{2g} (826 cm⁻¹) pasando de un valor máximo de intensidad para $\delta = 0^\circ$ a un mínimo para $\delta = 90^\circ$. En la Figura 6.2 b) está representada la ampliación entre 750 – 900 cm⁻¹ donde se observa con mayor detalle la evolución del modo B_{2g}, inicialmente centrado en 827 cm⁻¹. En la Figura 6.3 se muestra el resultado tras realizar el mismo experimento

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

sobre la superficie lateral de un microtubo de TiO₂ dopado con Cr, que corresponde a la familia de planos {110} del rutilo. En el mapa de la Figura 6.3 a) se puede observar que el resultado es semejante al obtenido para el monocristal de rutilo (110) en el rango comprendido desde 100 y 750 cm⁻¹, donde se encuentran la mayoría de modos vibracionales de primer orden de esta fase. Sin embargo, se observa una clara diferencia en la evolución con el ángulo δ del modo de simetría B_{2g} (826 cm⁻¹) si comparamos las regiones marcadas de los mapas de las Figuras 6.2 a) y 6.3 a). En el microtubo dopado con Cr la intensidad del modo B_{2g} es prácticamente invariable en todo el rango de δ . En la Figura 6.3 b) está representado con mayor detalle la evolución de este modo vibracional. Se puede observar que a pesar de no modificar significativamente su intensidad a medida que se varía el ángulo de polarización δ , su centro se desplaza desde 827 cm⁻¹ para $\delta = 0^\circ$ hasta 810 cm⁻¹ para $\delta = 90^\circ$. Este es un efecto común a todas las microestructuras observadas.

En la Figura 6.3 c) están representados los espectros Raman, normalizados al valor de la intensidad del modo A_{1g} (611 cm⁻¹), de microtubos junto con el monocristal de rutilo (110) obtenidos con ángulos de polarización $\delta = 0$ y 90° . Las estructuras han sido crecidas a 1300 °C durante 10 h empleando precursores Cr05 y Cr10, por lo que el contenido en Cr es de aproximadamente 2,1 y 2,8 % cat. Cr, respectivamente, acuerdo a la Tabla 5.4. Se puede observar una mayor intensidad relativa de la región del modo B_{2g} (826 cm⁻¹) a medida que se incrementa el contenido en Cr, siendo éste modo el más sensible a la presencia del dopante en TiO₂ (rutilo). En la ampliación de la región de bajas energías (recuadro de la Figura 6.3 c)) se observan dos contribuciones de baja intensidad localizadas en 139 y 154 cm⁻¹, donde esta última incrementa ligeramente su intensidad a medida que se incrementa el contenido en Cr.

Empleando el láser VIS de 633 nm podemos estudiar los efectos de la incorporación del Cr en todo el volumen de la muestra. Como se observa en la Figura 6.4, donde se han representado los espectros obtenidos en configuraciones -Y(XX)Y, -Y(XZ)Y y -Y(ZZ)Y, el comportamiento es similar al observado para el láser UV (Apartado 5.2.3 del Capítulo 5). Sin embargo, con el láser VIS también se observa una contribución muy estrecha localizada en 520 cm⁻¹ que procede del sustrato de Si. En la Figura 6.4 a) también se ha representado el espectro característico de una muestra de TiO₂-np(R) sinterizada a 1300 °C (TiO₂ Sint.) cuyos granos tienen dimensiones similares a la anchura de las microestructuras, del orden de 1 – 10 μm (ver Figura 3.6 c)) que

6.1 Efectos del dopado con Cr en el espectro Raman de TiO_2 monocristalino

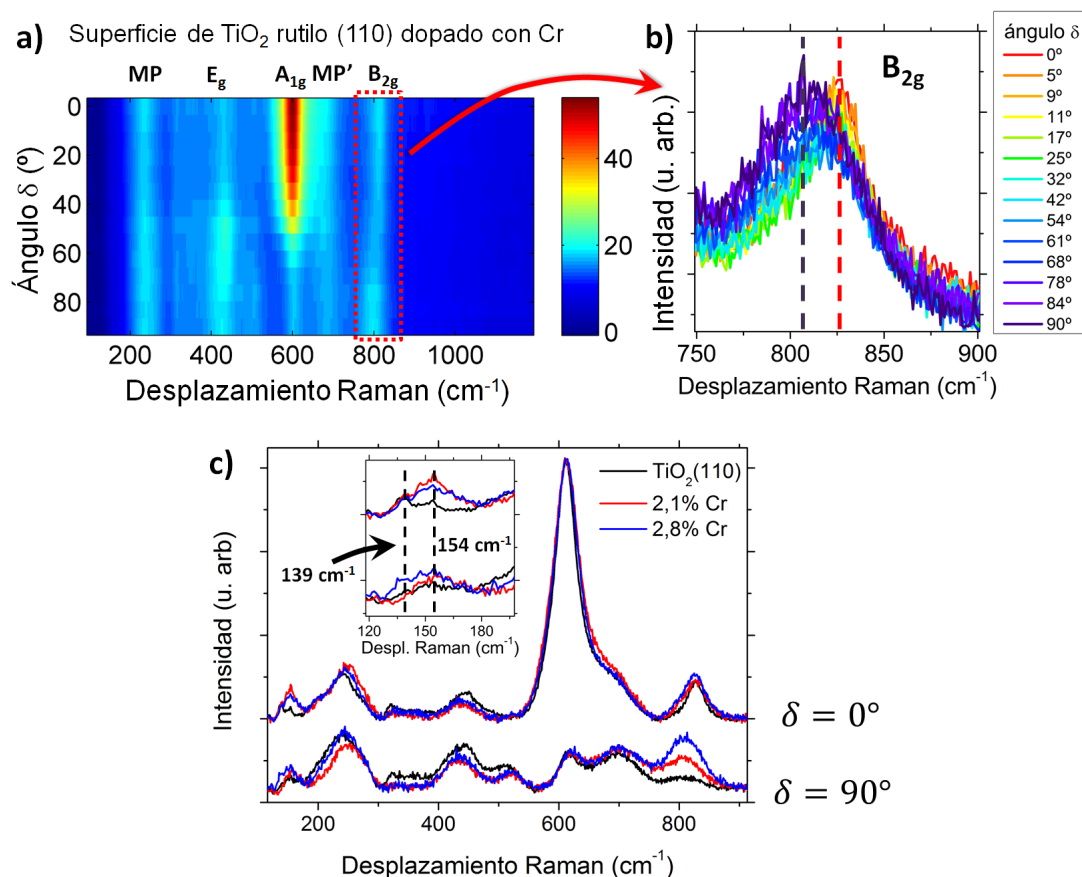


Figura 6.3: a) Mapa de intensidad Raman en función de la energía de los modos vibracionales (eje X) y el ángulo de polarización δ (eje Y) obtenido sobre el plano (110) de un microtubo de TiO_2 dopado con Cr; b) Ampliación de la región entre 750–900 cm^{-1} donde se observa la evolución del modo B_{2g} ; c) Espectros Raman normalizados con ángulos de polarización $\delta = 0^\circ$ y $\delta = 90^\circ$ en función de la concentración de Cr. Ampliación de la región de bajas energías en el recuadro de c).

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

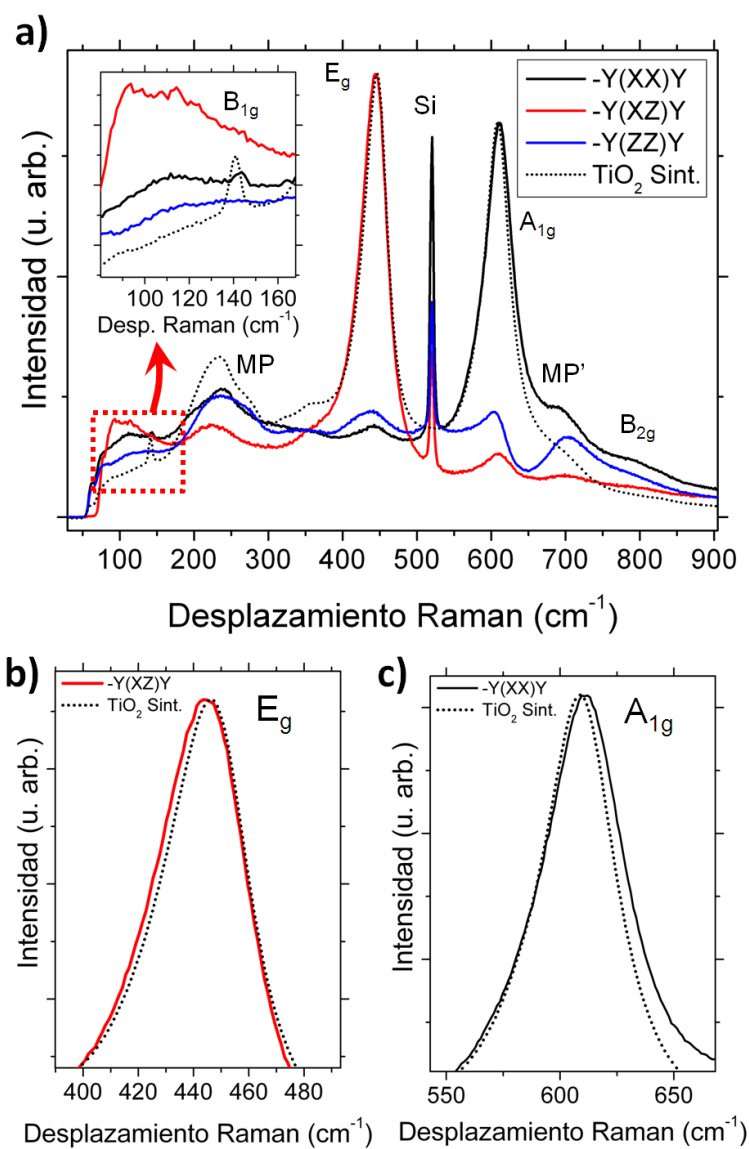


Figura 6.4: a) Espectros Raman obtenidos con el láser VIS (polarizado) de un microtubo en configuración -Y(XX)Y y -Y(ZZ)Y y -Y(XZ)Y. Ampliación del modo B_{1g} en el recuadro de a); Ampliación de los modos de simetría b) E_g y c) A_{1g} .

emplearemos como referencia de TiO₂ masivo y sin dopar. Los principales cambios que se observan en la muestras dopadas con Cr se encuentran en torno a la región de bajas energías (recuadro de la Figura 6.4 a)), donde se observa que el modo B_{1g} (140 cm⁻¹) se encuentra ligeramente desplazado hacia mayores energías en el microtubo a la vez que se observan contribuciones de gran anchura en torno a 100 cm⁻¹, también observadas en las nanopartículas que componen el polvo precursor estudiado en la Apartado 3.1.3.2 del Capítulo 3. En configuración -Y(XX)Y se observa el modo MP' (~ 700 cm⁻¹) con mayor intensidad relativa y definición que en TiO₂ Sint. y la región de mayor energía, donde se encuentra el modo B_{2g} (826 cm⁻¹), muestra un ligero incremento de su intensidad relativa. En las Figuras 6.4 b) y c) se muestran las regiones de los modos de simetría E_g (447 cm⁻¹) y A_{1g} (611 cm⁻¹), respectivamente. Se puede observar que los modos E_g y A_{1g} correspondientes al microtubo dopado con Cr están ligeramente desplazados respecto a los mismos modos de la muestra sinterizada (TiO₂ Sint.). De esta forma, el modo E_g se encuentra en 444 cm⁻¹, a unos 2 cm⁻¹ menos que la muestra de TiO₂-np(R) sinterizada (446 cm⁻¹). Por el contrario, el modo A_{1g} se encuentra en 611 cm⁻¹, a unos 2 cm⁻¹ más energía que la muestra de TiO₂-np(R) sinterizada (609 cm⁻¹). En la Figura 6.4 c) también se puede apreciar la mayor anchura del modo A_{1g} en la microestructura dopada.

6.2. Propiedades ópticas en microestructuras de TiO₂ dopadas con Cr

Las propiedades ópticas han sido analizadas mediante CL en un SEM, empleando un potencial de aceleración de 18 kV a temperaturas entre 100–300 K, y PL en un microscopio óptico confocal, empleando dos láseres, UV ($\lambda = 325$ nm) y VIS ($\lambda = 633$ nm), a temperatura ambiente (300 K). El uso de dos tipos de láser se debe a que, empleando un láser UV obtenemos el espectro de PL en un rango de 1,3 a 3,5 eV, mientras que empleando el láser VIS obtenemos una mayor eficiencia de la región entre 1,3 y 1,8 eV.

6.2.1. Estudio de la señal de CL

La señal de CL nos permite investigar la incorporación de Cr en las microestructuras. Como se detalla en el Capítulo 3, los espectros de CL de las nanopartículas dopadas

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

con Cr, que se han empleado como material precursor, se caracterizan por una banda que domina el espectro de CL en 1,52 eV, que ha sido asociada a defectos de intersticiales de Ti^{3+} [140, 143] característico de la fase rutilo del TiO_2 , una emisión estrecha en 1,79 eV asociada a transiciones intraiónicas de iones Cr^{3+} en posiciones octaédricas [141] y emisiones a mayores energías que se extienden entre 2 y 3,4 eV (ver Apartado 3.2.2 del Capítulo 3).

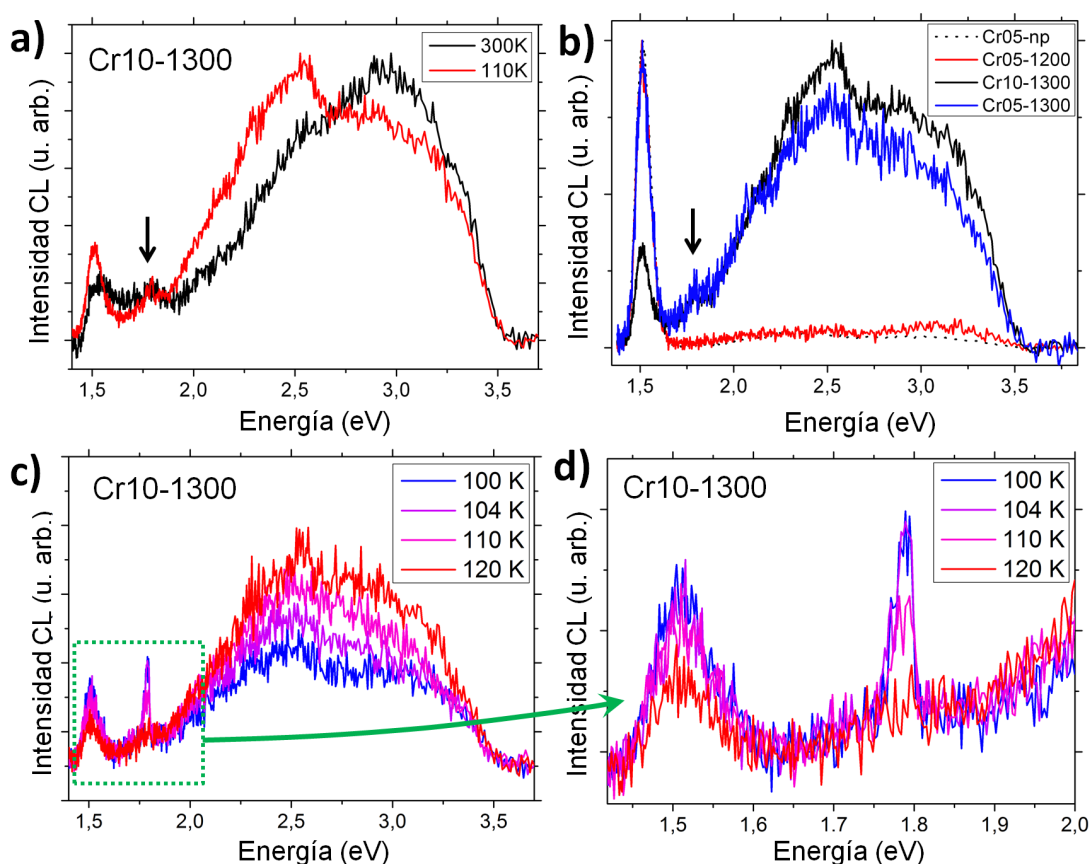


Figura 6.5: a) Espectros de CL normalizados (respecto del valor de máxima intensidad) adquiridos a 300 y 110 K en estructuras crecidas a 1300 °C a partir de Cr10; b) Espectros de CL normalizados respecto del valor máximo de intensidad obtenidos a 120 K correspondiente a microestructuras crecidas a 1300 °C a partir de Cr05 y Cr10, granos sinterizados de Cr05 a 1200 °C y polvo precursor (Cr05) de referencia; c) Variación de la señal de CL (sin normalizar) entre 100 y 120 K en muestras crecidas a 1300 °C a partir de Cr10; d) Ampliación de la región comprendida entre 1,4 y 2,0 eV de c).

En la Figura 6.5 a) se muestran los espectros de CL normalizados, respecto del valor

de máxima intensidad, adquiridos a 300 y 110 K de microestructuras de una muestra Cr10-1300_15h. El contenido en Cr de las microestructuras crecidas en este tratamiento, de acuerdo a los resultados de EDS, se encuentra en torno a 2,6 % cat Cr. La señal de luminiscencia es diferente a la de los polvos precursores (Figura 3.10 del Capítulo 3), con cambios que afectan principalmente a las intensidades relativas de las emisiones de CL en 1,52 eV. En este caso, su intensidad relativa se ha reducido, de forma que las emisiones de mayor energía, en la región VIS/UV, dominan el espectro de CL. La señal de CL a temperatura ambiente por lo general es muy débil y requiere tiempos de exposición muy largos, que unido a los efectos de carga espacial en el SEM dificultan la obtención de espectros. Sin embargo, reduciendo la temperatura es posible obtener mayor emisión de luminiscencia, lo que nos permite adquirir los espectros con menor señal de ruido, mayor definición y con menor tiempo de exposición. Como se observa en la Figura 6.5 a), al reducir la temperatura hasta 110K, la banda del IR (1,52 eV) incrementa ligeramente su intensidad relativa y se observa con mayor definición que a temperatura ambiente (300 K). Reduciendo la temperatura también se observa la contribución asociada a las transiciones intraiónicas del Cr, en torno a 1,8 eV, como se ha marcado con una flecha en la Figura 6.5 a). Las emisiones entre 2 y 3,5 eV también modifican su intensidad relativa, de forma que la emisión con un máximo en torno a 2,5 eV domina el espectro a 110 K, mientras que a 300 K es la banda localizada en torno a 3 eV la que domina el espectro de CL.

En la Figura 6.5 b) se muestran espectros de CL normalizados respecto del valor de máxima intensidad medidos a 120 K correspondientes a muestras sometidas a tratamientos térmicos de Cr05-1200_10h, Cr05-1300_10h y Cr10-1300_10h junto con el espectro de Cr05 (precursor) de referencia. En los espectros de CL se puede comprobar que existen algunas diferencias en función del contenido en Cr incorporado en las estructuras. La muestra tratada a 1200 °C está compuesta principalmente por granos sinterizados similares a los observados en la Figura 5.22 a) del Capítulo 5, donde la densidad de estructuras es muy baja y los resultados de la cuantificación de Cr mediante EDS en granos es de 4,7 % cat. Cr, valor muy próximo al 5,1 % cat. Cr obtenido para los polvos precursores de Cr05. De esta forma, los espectros de CL resultantes a baja temperatura son muy similares en las muestras de polvo y los granos sinterizados, con un ligero incremento de la intensidad en la región del borde de banda (~ 3 eV) en la muestra de Cr05 sinterizada.

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

Más diferencias se observan en las muestras tratadas a 1300 °C donde han crecido microestructuras alargadas. Los resultados de EDS (Tabla 5.4 en el Apartado 5.2.2.3 del Capítulo 5) confirman que la concentración % cat. de Cr es generalmente mayor en las estructuras crecidas a partir de polvo de Cr10 (2,6 % cat.) que en las crecidas a partir de Cr05 (1,2 % cat.), aunque existen ligeras variaciones en función de la morfología. En los espectros de CL de estas muestras se observan diferencias significativas en comparación con los granos sinterizados y el polvo precursor. En primer lugar se observa una fuerte influencia de la concentración de Cr en la intensidad relativa de la banda de 1,52 eV asociada a defectos de Ti^{3+} , reduciéndose en la muestra con mayor contenido de Cr (Cr10-1300.10h), a la vez que se incrementa la intensidad relativa de las emisiones de la región VIS/UV que se extienden entre 2 y 3,4 eV, observándose emisiones centradas en torno a 2,5 y 3 eV. La pequeña banda en torno a 1,8 eV (marcada con una flecha en la Figura 6.5 a)), que puede deberse a la contribución asociada a las transición intraiónica $^2\text{E}-^4\text{A}$ del Cr^{3+} , se observa en ambas muestras con presencia de microestructuras. Por debajo de 120 K esta emisión, asociada a iones Cr^{3+} (1,79 eV), incrementa su intensidad relativa a la vez que disminuye la intensidad relativa de las emisiones del VIS (en torno a 2,5 – 2,4 eV) a medida que se reduce la temperatura hasta 100 K, como se observa en los espectros de CL sin normalizar de la Figura 6.5 c) y en la ampliación de la región entre 1,4 y 2 eV de la Figura 6.5 d).

6.2.2. Estudio de la señal de PL

La señal de PL de los materiales precursores y las microestructuras dopadas con Cr ha sido obtenida a temperatura ambiente en un microscopio láser confocal empleando un láser UV de 325 nm y un láser VIS de 633 nm. En la Figura 6.6 se muestran los espectros de PL obtenidos empleando el láser UV de los materiales precursores (Cr05 y Cr10) sin normalizar, y TiO_2 -np (rutilo) incluido a modo de referencia. La información que se obtiene a partir de la señal de PL es semejante a la obtenida mediante CL, sin embargo, los diferentes mecanismos de excitación inducidos por cada técnica hace que aparezcan diferencias entre ambas señales. De esta forma, el espectro de PL de los precursores es muy poco “eficiente” en comparación a los resultados previos de CL, en especial en la región VIS/UV. En el recuadro de la Figura 6.6 se puede observar en mayor detalle la región VIS/UV que se caracteriza por la ausencia de la emisión de

6.2 Propiedades ópticas en microestructuras de TiO_2 dopadas con Cr

1,79 eV y en general una intensidad relativa despreciable en el rango 2 – 3,5 eV, en comparación con la muestra de TiO_2 -np (rutilo) sin dopar.

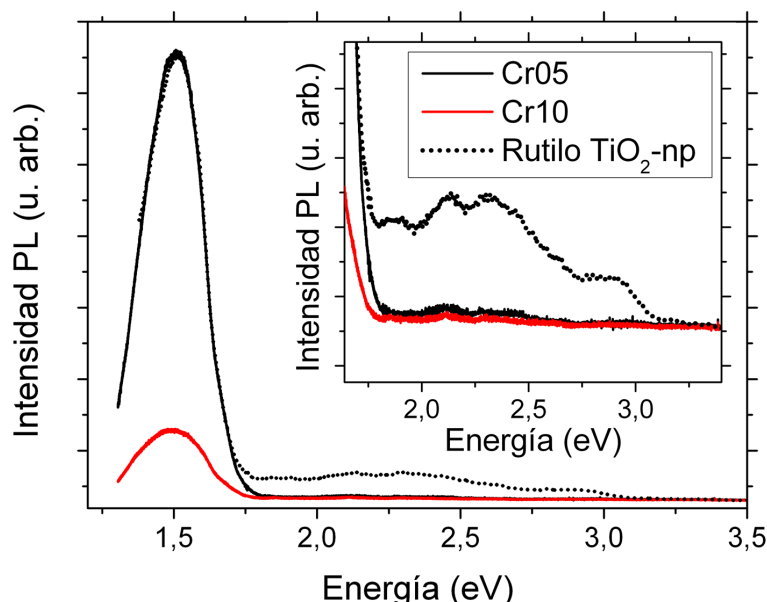


Figura 6.6: Espectros de PL empleando láser UV obtenidos a temperatura ambiente de materiales precursores dopados con 5 y 10 % cat. de Cr y TiO_2 -np (rutilo) de referencia. En el recuadro se muestra la ampliación de la región entre 1,7 y 3,2 eV

En las muestras crecidas por tratamientos VS se observan emisiones que se extienden desde el IR hasta el UV. En la Figura 6.7 a) se muestra el espectro de PL obtenido con un láser UV sobre una estructura crecida a 1300 °C durante 10 h mostrada en la imagen óptica de la Figura 6.7 b). En el espectro de PL se distinguen características similares a los resultados obtenidos mediante CL como la banda del IR en torno a 1,5 eV, emisiones en el rango VIS dominados por una banda de gran anchura centrada en torno a 2,35 eV y un hombro bien definido en la región UV en torno a 3 eV, sin observarse la emisión de 1,79 eV identificada previamente mediante CL. El máximo de la emisión del VIS se encuentra ligeramente desplazado hacia menores energías en comparación con el espectro de CL a baja temperatura, que se encuentra en 2,5 eV. Además, la intensidad relativa de la banda del rango VIS respecto de las emisiones del UV es mayor que en los resultados de CL, donde las emisiones del VIS/UV se resuelven mejor a baja temperatura.

Sin embargo, una característica propia de los espectros de PL obtenidos en las

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

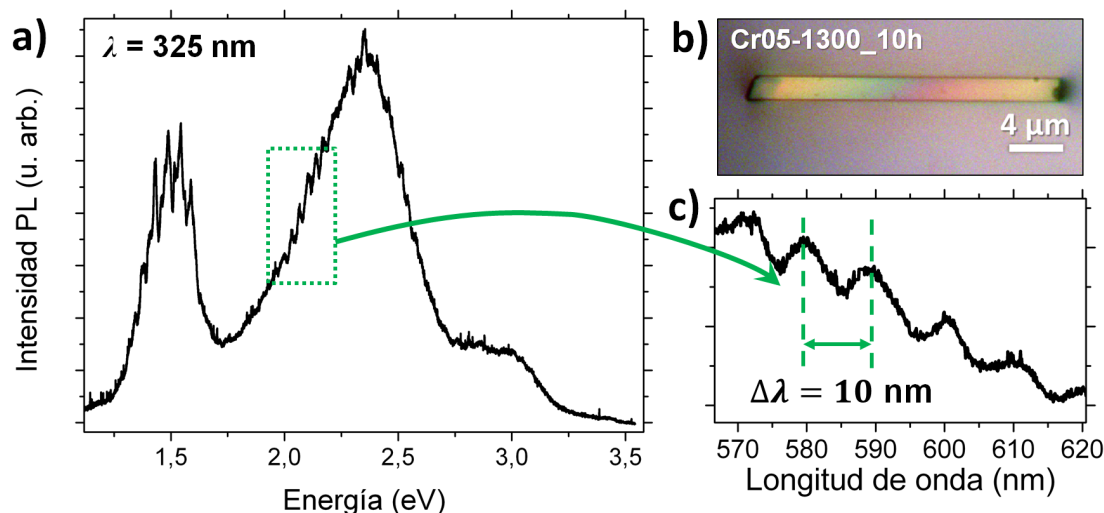


Figura 6.7: a) Espectro de PL empleando láser UV (325 nm) correspondiente a una microestructura crecida Cr05-1300_10h; b) Imagen óptica una microestructura aislada de Cr05-1300_10h; c) Ampliación del rango de energías entre 2–2,2 eV (570–620 nm en longitudes de onda de a)) donde se observan modulaciones de $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$.

microestructuras es la presencia de modulaciones, más o menos complejas, que se extienden en todo el espectro, como se puede apreciar en la Figura 6.7 a). En la Figura 6.7 c) se muestra una ampliación de la región marcada en la Figura 6.7 a) expresada en longitudes de onda (de 570 a 620 nm) donde se observan con mayor detalle la separación de dos máximos consecutivos correspondiente a estas modulaciones, que para la estructura de la Figura 6.7 b) del orden de 10 nm.

Estas modulaciones o interferencias son variables dependiendo del tipo de estructura analizada, de sus dimensiones y de la λ del láser empleado. Generalmente las estructuras tubulares presentan modulaciones más complejas, mientras que en estructuras más pequeñas con forma de varillas las modulaciones que se observan son más regulares, como se observa en la Figura 6.8 a), donde se muestran los espectros de PL de la banda IR (1,52 eV) obtenidos empleando un láser VIS (633 nm) para una microvarilla sólida y una microestructura de forma tubular. Las imágenes ópticas correspondientes a cada estructura están incluidas en la Figura 6.8 a). Para observar con mayor detalle las diferencias entre un tipo de estructura y otra se ha ampliado la región entre 1,42 y 1,57 eV (790–870 nm en longitudes de onda) donde se observa que la separación entre máximos en el espectro del microtubo llega a ser de $\Delta\lambda \sim 4 \text{ nm}$, estando superpuesto

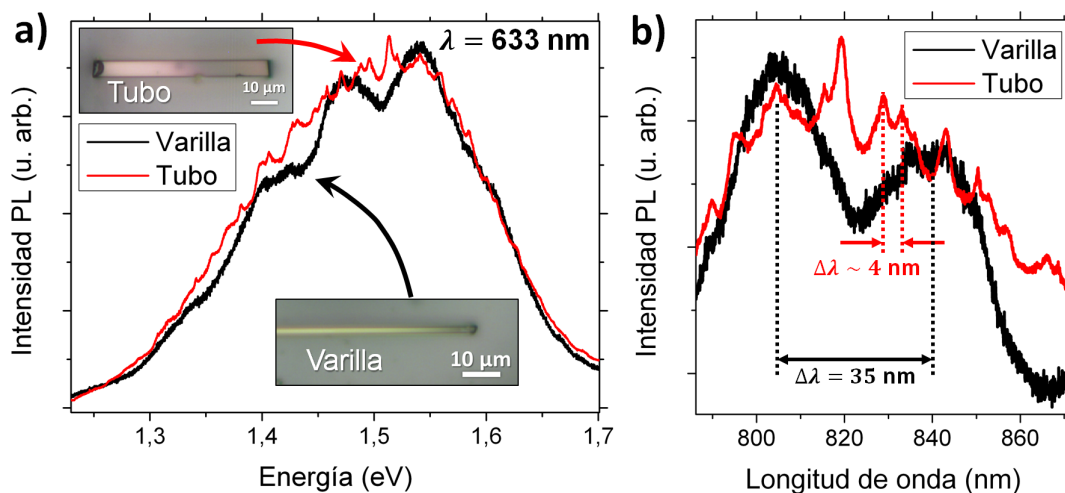


Figura 6.8: a) Espectros de PL obtenidos empleando láser VIS (633 nm) a partir de una microestructura con forma de varilla y un microtubo; b) Ampliación del espectro a) en la región comprendida entre 1,42–1,57 eV (790–870 nm en longitudes de onda).

sobre modulaciones de mayor separación. Por otro lado, en la microvarilla la separación entre máximos es más uniforme, siendo de $\Delta\lambda = 35$ nm en la región del IR.

6.2.3. Guiado de luz

Las propiedades del guiado de luz en microestructuras de TiO₂ dopadas con Cr se han estudiado comprobando tanto la posibilidad del guiado de luz generada por fotoluminiscencia como el guiado de una luz monocromática externa. Para ello se han empleado dos tipos de láser con el objetivo de estimular ambos tipos de guiado de luz.

Empleando un láser UV se ha enfocado en el extremo (entrada) de una microestructura de pequeñas dimensiones y se ha recogido la señal generada (PL) en el extremo opuesto (salida), gracias a un sistema de espejos incorporado en el microscopio que permiten desviar el foco del láser a una distancia de unos 20–30 μm del punto de observación, como se muestra en la imagen óptica de la Figura 6.9 a). En la Figura 6.9 b) se muestra la región entre 1,2–1,8 eV del espectro de PL obtenido en el extremo de la microestructura. La banda que se observa, con un máximo en el IR (1,5 eV), es característica del TiO₂, como también se ha observado en otras microestructuras similares. Las pequeñas dimensiones del foco del láser, del orden de 2 μm , y la alta resolución espacial del sistema (sub- micrométrica), como se ha comprobado en la Apartado 4.6.3

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

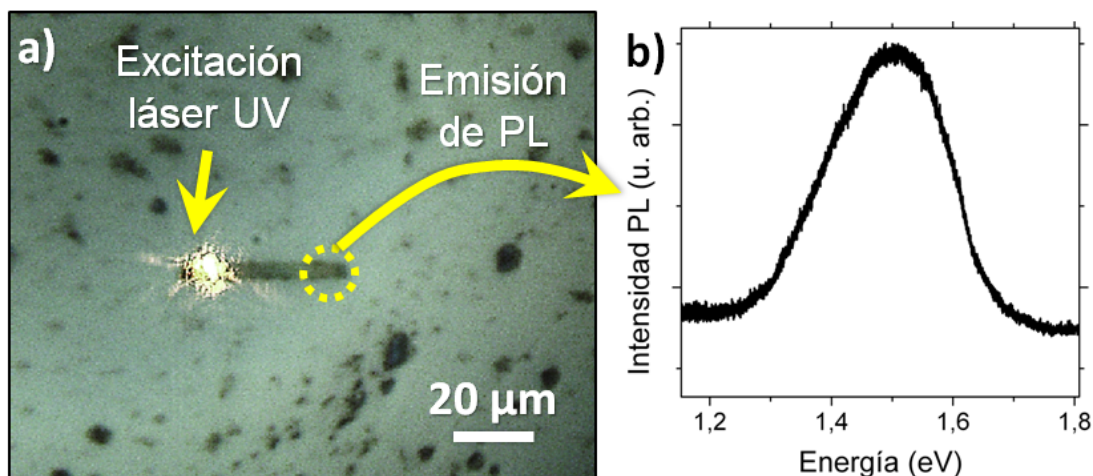


Figura 6.9: a) Imagen óptica de una microestructura excitada mediante luz láser UV; b) Espectro de PL de la región del IR obtenido en el extremo de salida de luz de la microestructura de a).

del Capítulo 4, confirman que las emisiones de PL excitadas mediante el láser UV observadas en el extremo de salida, han sido guiadas a lo largo de la microestructura.

Empleando un láser VIS podemos observar otras características del guiado de luz que no son visibles cuando excitamos con radiación UV. En la Figura 6.10 se muestran algunos ejemplos de guiado de luz en microestructuras como varillas y tubos dopadas con Cr empleando un láser de $\lambda = 633 \text{ nm}$ de color rojo. En la Figura 6.10 a) se observa que la propia luz del láser VIS es guiada a lo largo de una microestructura de unos $15 \mu\text{m}$ de longitud. La luz guiada se observa como un pequeño punto brillante en el extremo opuesto del punto de excitación. Cabe puntualizar que no se observan pérdidas a lo largo de la estructura, como puntos o franjas brillantes, lo que indica el alto grado de cristalinidad que poseen las microestructuras analizadas. En la Figura 6.10 b) también se observa un tipo de guiado longitudinal, con la diferencia de que la excitación láser se ha producido en el centro de la microestructura. En la imagen de campo oscuro (Figura 6.10 b) inferior) se pueden distinguir zonas más brillantes en los dos extremos de la microestructura, generadas por el guiado de la luz incidente en el centro de la estructura.

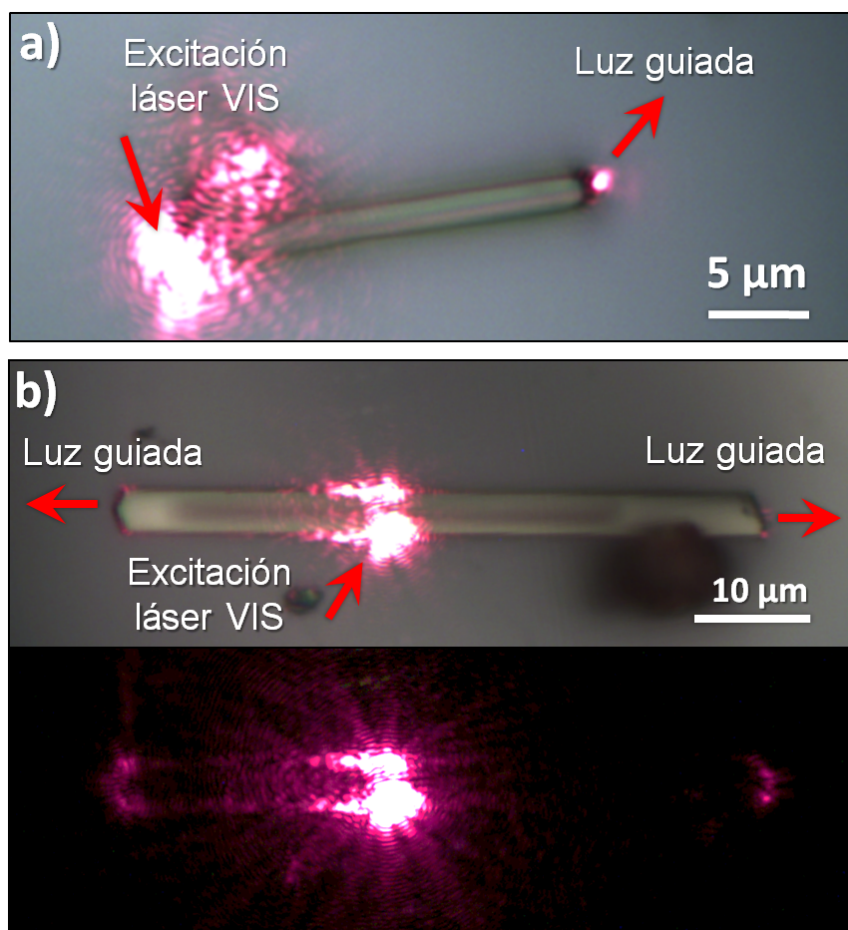


Figura 6.10: a) Guiado de luz VIS (633 nm) en una microestructura excitando en un extremo, y b) en el centro.

6.3. Discusión

- Efecto del Cr en el espectro Raman del TiO_2

La particular morfología de las estructuras analizadas, con caras laterales de la familia de planos $\{110\}$ del TiO_2 (rutilo), ha permitido estudiar la dispersión Raman en función de la polarización del láser, mostrando claras evidencias de los efectos que produce el Cr en el espectro Raman del TiO_2 . Empleando el láser VIS se ha comprobado que los modos vibracionales de simetría E_g y A_{1g} se encuentran ligeramente desplazados ampliando la energía que separa estos modos si lo comparamos con una muestra de TiO_2

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

sinterizado (sin dopar). Puesto que las energías de las frecuencias asociadas a los modos vibracionales dependen de las constantes de fuerzas de los enlaces Ti–O, los efectos que se observan en el espectro Raman pueden estar relacionados con las distorsiones generadas por la incorporación de Cr, como tensiones en la red o la deficiencia de oxígeno inducida para alcanzar la neutralidad de carga. En rutilo existen dos tipos de enlaces Ti–O dependiendo de si se tratan de enlaces apicales o basales relativos a los octaedros TiO_6 , por lo que cada enlace tiene asociada una constante de fuerza que da lugar a las vibraciones características de esta fase [250]. Como se vio en el Apartado 3.3.2.1 del Capítulo 3, la incorporación de iones Cr^{3+} en posiciones octaédricas en TiO_2 podría estar relacionado con la reducción del campo cristalino y distorsiones tetragonales de los iones Ti^{4+} . Esto generaría tensiones en la red del TiO_2 (rutilo) en forma de compresión y relajación en los enlaces Ti–O próximos a octaedros CrO_6 , modificando las constantes de fuerza características. En particular se observa que en las muestras dopadas con Cr los modos de simetría B_{1g} (142 cm^{-1}) y A_{1g} (610 cm^{-1}) se desplazan hacia a mayores energías, mientras que el modo E_g (446 cm^{-1}) se desplaza a menores, siguiendo una tendencia similar a la observada en el polvo de nanopartículas empleado como precursor, con un contenido en Cr mucho mayor.

En los espectros Raman de las microestructuras dopadas no se observan vibraciones características de otras estructuras cristalinas, como puede ser la fase rutilo de CrO_2 o modos asociados a la estructura $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, como se podría esperar en caso de segregación de estas fases. Sin embargo, el modo MP' centrado en torno a 700 cm^{-1} es sensiblemente más intenso y definido en las muestras dopadas con Cr, tanto en las microestructuras dopadas como en el material precursor. Este modo se encuentra muy próximo al modo B_{2g} de la fase rutilo de CrO_2 , cuya frecuencia característica se encuentra entre 680 y 702 cm^{-1} [251, 252]. Sin embargo, es un modo que también se ha observado en muestras de TiO_2 monocristalino y en nanopartículas sin dopar, por lo que es probable que sea un efecto de la sustitución catiónica de átomos de Cr en posiciones de Ti (Cr_{Ti}) que den lugar a vibraciones en este rango de energías por efectos de las distorsiones locales.

Se ha aprovechado la mayor sensibilidad del modo B_{2g} (827 cm^{-1}) empleando un láser UV de 325 nm para estudiar esta región del espectro, cuya información en la literatura es escasa, y estudiar su evolución con el ángulo de polarización δ paralelamente al plano (110). De acuerdo a las reglas de selección de polarización de la espectroscopía

Raman, este modo es prohibido cuando la polarización del láser se produce paralelamente a la dirección [001] o eje c de la fase rutilo del TiO_2 [104, 107]. Por lo tanto, bajo estas condiciones se espera que el modo B_{2g} adquiriera un valor mínimo al igual que ocurre con el modo A_{1g} (611 cm^{-1}). Este efecto se ha confirmado para el monocristal de rutilo (110). Sin embargo, cuando el eje de polarización del láser coincide con el eje de crecimiento de las microestructuras (paralelo a la dirección [001]), el modo B_{2g} no adquiere un valor mínimo como cabría esperar, sino que se desplaza desde 827 cm^{-1} hasta 810 cm^{-1} . Este efecto, hasta donde hemos podido encontrar en la literatura, nunca había sido estudiado. Se ha observado que la intensidad de esta contribución aumenta a medida que se incrementa el contenido en Cr, por lo que es un efecto que podría estar relacionado con la presencia del dopante. También se observa un ligero incremento de la contribución de bajas energías ($\sim 150\text{ cm}^{-1}$) que se podría relacionar con la presencia de Cr, aunque se encuentra próximo al límite de detección del sistema.

En la región de bajas energías, estudiada empleando un láser Raman VIS, se observa que el modo B_{1g} (142 cm^{-1}) viene acompañado de una banda ancha con un máximo en torno a 110 cm^{-1} . Esta contribución es frecuentemente asociada a efectos de tamaño o baja cristalinidad [21, 137]. Esta asignación no concuerda con los resultados de SEM, EBSD y Raman que indican que las estructuras poseen caras monocristalinas de dimensiones micrométricas. Teniendo en cuenta que las muestras de nanopartículas dopadas también presentaban esta contribución, independientemente del tipo de dopante, podemos concluir que esta banda ($\sim 110\text{ cm}^{-1}$) puede relacionarse con defectos intrínsecos del TiO_2 que se magnifican en presencia de dopantes. Swamy *et al.* [137] asignan esta contribución a modos vibracionales superficiales basándose en un modelo teórico de potencial interatómico [253]. Por otro lado, Lindsay *et al.* [254] localizaron un modo armónico en torno a 104 cm^{-1} analizando la matriz dinámica de una superficie reconstruida de rutilo (110)(1 \times 1) en concordancia con medidas experimentales LEED. Sin embargo, aunque supongamos que la superficie de las microestructuras sea muy defectuosa debido a la presencia de dopantes, no es suficiente para explicar la existencia de estas contribuciones, ya que se observan fácilmente mediante irradiación láser VIS, con un rango de penetración de varias micras. Por esta razón hay que tener en cuenta otras hipótesis que puedan dar lugar a un comportamiento de este tipo, como podría ser una violación de las reglas de selección Raman. Esto puede ocurrir en materiales de baja dimensionalidad con alta concentración de defectos [213] o mediante interacciones

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

electrón–fonón, conocidas como interacciones de Fröhlich [106, 255, 256], permitiendo observar modos ópticos que en condiciones normales son modos IR activos ($A_{2u} + 3E_u$ [107, 136]), modos inactivos ($2B_{1u} + A_{2g}$ [107, 136]) o modos de dispersión múltiple prohibidas.

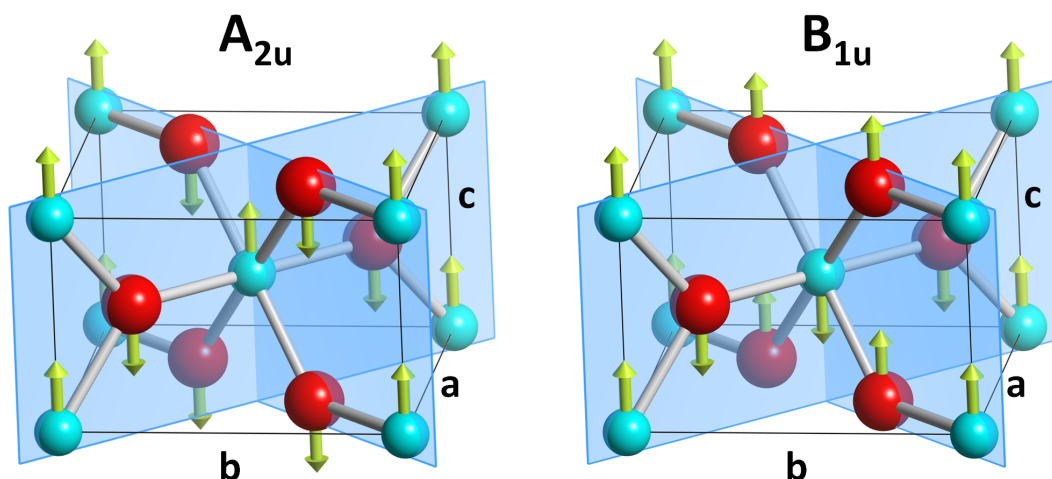


Figura 6.11: Representación de los modos IR activos de simetría A_{2u} y B_{1u} . Reproducido a partir de [136].

De entre todos los modos ópticos de la fase rutilo del TiO_2 , sólo dos de ellos (A_{2u} y B_{1u}) vienen representados por oscilaciones de átomos a lo largo de la dirección [001] [136] como se puede observar en la Figura 6.11. El modo IR activo A_{2u} se separa en dos ramas $A_{2u}(\text{LO})$ y $A_{2u}(\text{TO})$ con energías de 811 y 167 cm^{-1} [107], mientras que la energía del modo silenciado de simetría B_{1u} se encuentra habitualmente en torno a 113 cm^{-1} [136]. De esta forma, la contribución observada en torno a 110 cm^{-1} con el láser VIS podría estar relacionada con el modo B_{1u} (113 cm^{-1}) mientras que la contribución en 810 cm^{-1} , observada mediante el láser UV, podría estar relacionada con la rama $A_{2u}(\text{LO})$ (811 cm^{-1}), activada por la presencia de defectos causados por el dopado con Cr. Por otro lado, en la región de bajas energías se observa una resonancia en 154 cm^{-1} , cuya intensidad es mayor en las muestras dopadas con Cr, que podría estar relacionada con la rama $A_{2u}(\text{TO})$ (167 cm^{-1}). Cabe destacar que la vibración más sensible a la presencia de Cr (811 cm^{-1}) es máxima cuando la polarización del láser se encuentra paralelo al eje de crecimiento de las estructuras (dirección [001]), favoreciendo así las dispersiones del modo A_{2u} , de acuerdo al diagrama de la Figura 6.11. De esta forma, la observación de estas contribuciones se puede relacionar con una relajación de las

reglas de selección Raman activando los modos $A_{2u}((LO)+(TO))$ y B_{1u} . Dou y Persson puntualizan en [257] sobre la importancia de aplicar el modelo de acoplamiento fonón-electrón de Frölich para el cálculo de la masa efectiva de polarones debido al fuerte carácter iónico de los enlaces Ti–O y la presencia de distorsiones en la fase rutilo del TiO_2 .

• Propiedades ópticas

En el Apartado 3.2.2 del Capítulo 3 se ha estudiado la influencia del dopado en el espectro de CL, donde la banda del IR localizada en 1,52 eV, característica de la fase rutilo, reduce su intensidad relativa a medida que el contenido catiónico de Cr se incrementa. En las estructuras crecidas mediante VS también se observa una fuerte influencia del contenido de Cr en la banda asociada a defectos de Ti^{3+} en 1,52 eV reduciendo su intensidad relativa a medida que se incrementa el contenido en Cr (hasta $\sim 2,8\%$ cat.), a la vez que emisiones asociadas a vacantes de oxígeno, en torno a 2,4 eV [143], incrementan su intensidad. Un comportamiento similar ha sido observado por diversos autores en otros sistemas [141, 258] sugiriendo una sustitución de cationes de la matriz por cationes de Cr. En nuestro caso se podría explicar como una sustitución de iones de Ti^{3+} por iones de Cr^{3+} debido al efecto observado en la banda del IR (1,52 eV) al incrementar el contenido de Cr. Sin embargo, en los espectros de CL y PL adquiridos a temperatura ambiente no se observan las emisiones características de iones Cr^{3+} en 1,79 eV. Sólo se observa una emisión de baja intensidad en esta región del espectro. Sin embargo, reduciendo la temperatura por debajo de 120 K se consigue obtener una emisión estrecha que confirma la incorporación de iones Cr^{3+} en posiciones octaédricas en la red del TiO_2 [141, 258].

Las microcavidades ópticas son de gran importancia en aplicaciones optoelectrónicas como la fabricación de láseres, sensores biológicos y dispositivos fotónicos de alta eficiencia [259]. En este campo, el TiO_2 es un material poco explorado en comparación con otros materiales como SiO_2 , GaN, GaAs, InGaAs o ZnO [73, 260]. Sin embargo, algunas de sus propiedades físicas como su elevado índice de refracción ($n > 2,0$), su intervalo de energías prohibidas (3 – 3,2 eV) y transparencia a la luz visible, además de su baja toxicidad, lo hacen un material apropiado para una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos [260].

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

Los espectros de PL medidos con un láser de 325 nm (3,81 eV) muestran una serie de modulaciones en todo el rango de longitudes de onda. Esto puede ser debido a un fenómeno de interferencia. Dada la geometría de las microestructuras es probable que la luz generada por PL sea reflejada en las propias paredes formando patrones constructivos y destructivos, de forma semejante a una cavidad resonante que podría ser de tipo Fabry-Pérot o Whispering Gallery Mode (WGM) [73]. A partir de la separación entre los máximos de las modulaciones y su anchura a media altura sería posible calcular el factor de calidad Q y el factor de fineza F de los resonadores, y mediante las dimensiones longitudinales, transversales o el grosor de las paredes de las microestructuras se podrían predecir algunas propiedades físicas como el índice de refracción de la cavidad resonante [73]. Sin embargo, en el caso del TiO_2 , la anisotropía que presenta el índice de refracción dificulta el análisis de las interferencias debido al fenómeno de birrefringencia [261], de forma que la separación de máximos obtenida en las microestructuras analizadas en este Capítulo dan lugar a índices de refracción anormalmente altos superando $n = 4$, por lo que se debería realizar un estudio más detallado para poder determinar las propiedades de las microestructuras como cavidad resonante con mayor precisión.

El Cr, además de facilitar el crecimiento de las estructuras, puede mejorar o ampliar el tipo de aplicaciones del TiO_2 en microelectrónica u optoelectrónicas como guía de ondas, filtros sintonizables y sensores [73, 260]. En nuestro caso, la baja presencia de defectos extensos en los microtubos y varillas analizadas permite un guiado de luz muy eficiente tanto de radiación IR (guiado de la señal de PL excitada mediante un láser UV) como el guiado de la luz propia de un láser VIS. La posibilidad de controlar la concentración de dopante y los parámetros estructurales durante los tratamientos térmicos permitiría optimizar la funcionalidad de estas microestructuras. Además, su robustez permitiría una manipulación para ser incorporadas en dispositivos optoelectrónicos con relativa facilidad. La presencia de Cr permitiría también explotar sus propiedades magnéticas en espintrónica por el ferromagnetismo a temperatura ambiente observado en TiO_2 dopado con Cr [90], y codoparlas con otros tipos de iones por medio de técnicas de implantación iónica o difusión térmica enriquecería aún más el tipo de aplicaciones del TiO_2 .

6.4. Estructura electrónica

Con el fin de investigar los efectos producidos por la incorporación de Cr en la estructura electrónica de la fase de rutilo del TiO_2 se han realizado estudios de espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPS) sobre microestructuras dopadas prestando especial atención a la región que comprende la Banda de Valencia (BV). Analizaremos los espectros de absorción de Rayos-X (XAS) obtenidos en modo TEY sobre muestras dopadas y sin dopar, para posteriormente localizar los niveles introducidos por el dopante en la BV mediante la técnica de XPS resonante. Estos resultados se podrán contrastar con cálculos teóricos DFT realizados empleando el código VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package).

6.4.1. Estudio XPS

En las Figuras 6.12 a)-d) se muestran espectros de XPS obtenidos para diferentes rangos de energía de enlace para una microestructura de Cr10-1300_15h. En el recuadro de la Figura 6.12 a) se muestra la imagen de XPS obtenida a partir de la señal de fotoelectrones que proceden de niveles $\text{Ti}(2p)$ de la microestructura analizada. Estos resultados son representativos de las muestras analizadas, puesto que los espectros han sido medidos localmente sobre diversas microestructuras con resultados análogos. En primer lugar se ha representado el espectro de XPS completo obtenido con una energía de fotón de $E_\nu = 650$ eV sobre la microestructura mostrada en la imagen XPS (Figura 6.12) donde se pueden observar (Figura 6.12 a)) líneas de fotoemisión con energías de enlace de ~ 530 , ~ 459 y $284,6$ eV, que provienen de niveles de $\text{O}(1s)$, $\text{Ti}(2p)$ y $\text{C}(1s)$ [114], respectivamente. El espectro de XPS correspondiente a la región de menores energías de enlace (entre 0 y 55 eV) se encuentra representado en la Figura 6.12 b) donde se observan con mayor detalle contribuciones procedentes de Ti, Cr y O junto al máximo de la BV. Las contribuciones procedentes de titanio y oxígeno son señales bien definidas en el espectro de XPS centradas en 37 y 23,7 eV asociadas a niveles $\text{Ti}(3p)$ y $\text{O}(2s)$, respectivamente, según la base de datos del NIST [114]. Para el cromo se observa una contribución débil en torno a $\sim 48,5$ eV que se podría identificar con el nivel $\text{Cr}(3p)$ [114].

En las Figuras 6.12 c) y d) se muestran las señales de fotoelectrones correspondientes a niveles $\text{O}(1s)$ y $\text{Ti}(2p_{3/2})$, respectivamente. El espectro XPS de los estados $\text{O}(1s)$ posee

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

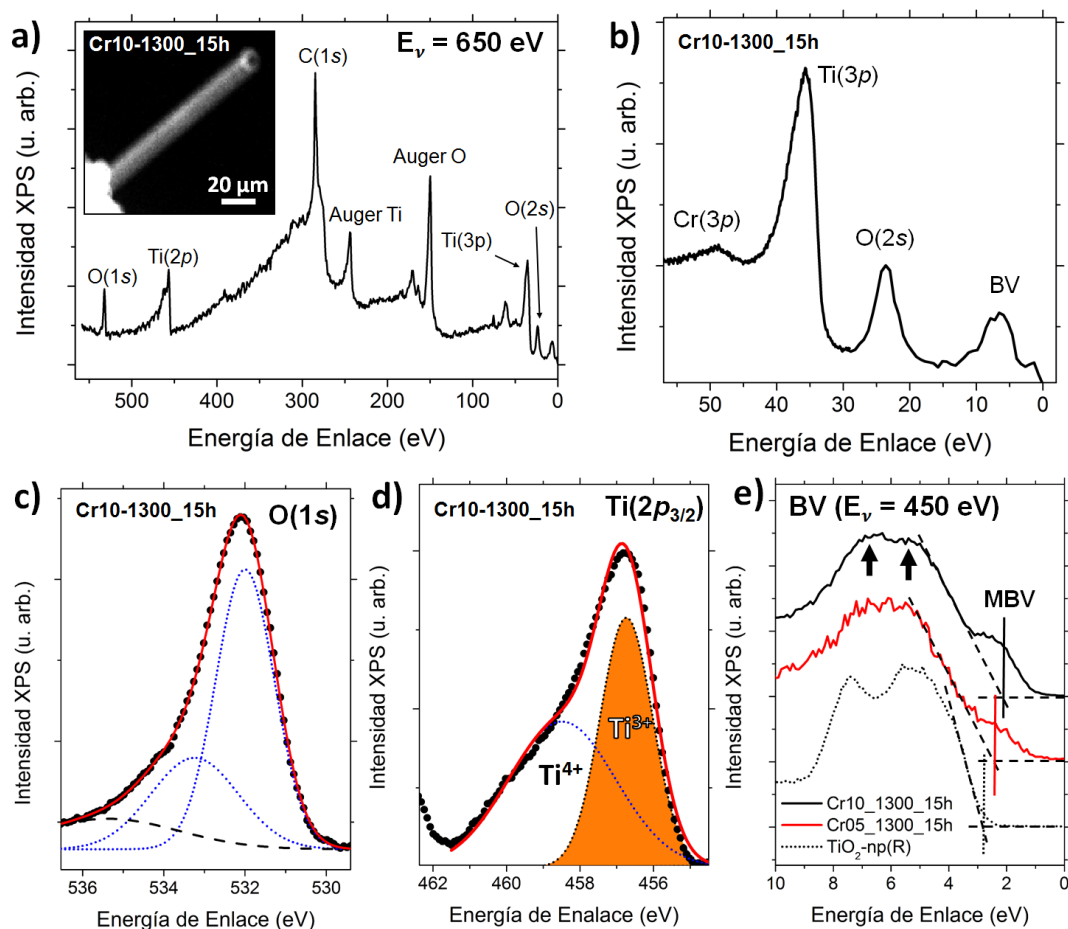


Figura 6.12: a) Espectro XPS completo para una energía de fotón de 650 eV obtenido de forma local sobre una microestructura crecida a 1300 °C durante 15 h. La imagen de XPS (Ti(2p)) de la microestructura analizada se muestra en el recuadro de a); Espectros XPS de las regiones donde se encuentran: b) contribuciones de estados asociados a Cr(3p), Ti(3p), O(2p) y BV, c) región correspondiente a estados O(1s), y d) región correspondiente a estados Ti(2p_{3/2}) y su deconvolución en curvas Gaussianas; e) Espectros de la Banda de Valencia obtenidos con una energía de fotón de 450 eV sobre estructuras crecidas a partir de Cr05 y Cr10 sometidas a un mismo tratamiento térmico y TiO₂-np(R) de referencia.

dos contribuciones, con una contribución dominante centrada en 532 eV (Figura 6.12 c)), y otra de menor intensidad relativa en torno a 533,6 eV. En la Figura 6.12 d) esta representada la señal XPS asociada al nivel $Ti(2p_{3/2})$, comprendida entre 454 y 460 eV. La señal presenta un máximo en 457,5 eV y un hombro en torno a 462 eV. La señal se ha descompuesto en dos curvas Gaussianas con el fin de poder identificar la señal de fotoemisión procedente de los estados de oxidación más típicos del Ti. Las bandas calculadas, centradas en 458,6 eV y 456,7 eV, corresponden a estados de oxidación Ti^{4+} y Ti^{3+} [114], respectivamente, sombreando en el espectro XPS la señal asociada al Ti^{3+} .

Finalmente, en la Figura 6.12 e) se muestran los espectros XPS de la región que comprende la BV del TiO_2 , que se sitúa aproximadamente entre 0 y 10 eV, obtenidos en las regiones donde se encuentra una mayor densidad de microestructuras (ver Figuras 5.23 a) y b) en el Apartado 5.2.2.3 del Capítulo 5). En este caso, se han comparado los espectros de la BV de muestras crecidas a partir de precursores Cr05 y Cr10 sometidas a un mismo tratamiento térmico, de 1300 °C durante 15 horas, y con diferente contenido en Cr ($\sim 1,8$ y $\sim 2,4$ % cat. Cr). También se ha incluido el espectro de la BV de una muestra de TiO_2 -np(R) que nos servirá de referencia. La BV es la región del espectro donde se producen mayores cambios tras la incorporación de Cr. En el espectro de la BV de TiO_2 -np(R) sin dopar se observa una banda centrada en torno a 6 eV donde se observan dos contribuciones cuyos máximos se encuentran localizados en torno a 7,4 y 5,3 eV, siendo esta última contribución, la más próxima al nivel de Fermi, la que predomina ligeramente en el espectro de la BV del TiO_2 -np(R) puro. Estas bandas están asociadas principalmente a estados $O(2p)$ que generalmente se encuentran parcialmente hibridados con estados $Ti(3d)$. En los espectros obtenidos en las muestras dopadas con Cr la BV está compuesta por una banda de gran anchura que se extiende desde 1 hasta 9 eV, aproximadamente, también centrada en torno a 6 eV. En la muestra Cr10-1300_15h, con mayor contenido en Cr, se pueden llegar a distinguir dos contribuciones con un máximo localizado en torno a 6,5 eV que predomina ligeramente sobre otro que se puede identificar en torno a 5,4 eV (marcados con flechas en la Figura 6.12 e)). El nivel de ruido de las muestras Cr05-1300_15h no permiten resolver estas contribuciones, sin embargo, en ambos casos se observa una contribución en forma de hombro más o menos definido en torno a 2,5 – 2,6 eV que no se observa en la BV del TiO_2 -np(R) sin dopar. La intensidad relativa de esta banda es mayor en la muestra crecida a partir de Cr10 ($\sim 2,4$ % cat. Cr) que en la crecida a partir de Cr05 ($\sim 1,8$ % cat. Cr), por lo

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

que se puede asociar a la mayor presencia de Cr observadas para estas muestras por medio de EDS. Además, el borde de la BV (MBV) se desplaza hacia menores energías a medida que se incrementa el contenido en Cr reduciendo la separación energética con el E_F .

6.4.2. Estudio XAS

Para estudiar en profundidad la estructura electrónica y los efectos del Cr en la estructura electrónica del TiO_2 se ha empleado la técnica XAS. En este caso, es necesario hacer un análisis previo de los espectros XAS para conocer la energía de los máximos de absorción que posteriormente emplearemos para estudiar con más detalle el origen de las contribuciones a la BV mediante la técnica de XPS resonante. Para ello se han recogido espectros de XAS como los que se muestran en la Figura 6.13. En las Figuras 6.13 a) y b) están representados los espectros XAS asociados a los bordes de absorción $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ y $\text{O}(1s)$ K, respectivamente, para muestras de Cr10-1300_15h, junto con los obtenidos a partir de $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$ de referencia. La forma de estos espectros depende en gran medida del entorno cristalino de los átomos de Ti y O. Como se vio en detalle en el Apartado 3.3.2.1 del Capítulo 3, las principales características que definen los espectros XAS de las muestras de TiO_2 puro y dopado con Cr son muy semejantes. El borde de absorción $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ (Figura 6.13 a)) se encuentra dividido en dos regiones (L_3 y L_2) debido al acoplamiento spin-órbita. A su vez, tanto el borde L_3 como el L_2 se encuentran divididos en dos regiones como resultado del efecto del campo cristalino. La primera región se caracteriza por una banda muy estrecha centrada en 457,2 eV, asociada a orbitales d de simetría t_{2g} , precedida por dos satélites de baja intensidad relativa. A mayores energías se observa una banda de más anchura (orbitales e_g) compuesta por dos contribuciones que se identifican con un máximo en torno a 460 eV y un hombro de menor energía, característico de la fase rutilo del TiO_2 . Las principales diferencias entre la muestra de TiO_2 puro y dopado con Cr se observan en las regiones asociadas a los orbitales de simetría e_g , mientras que las regiones del espectro donde se encuentran los máximos de absorción t_{2g} son similares en cuanto a anchura e intensidad, como se puede apreciar en los espectros normalizados de la Figura 6.13 a). De esta forma, la región $L_3(e_g)$ es ligeramente más estrecha y con un hombro menos definido en la muestra de Cr10-1300_15h que en TiO_2 puro. También se observa que la intensidad relativa de la banda $L_2(e_g)$ aumenta ligeramente en las muestras dopadas con Cr.

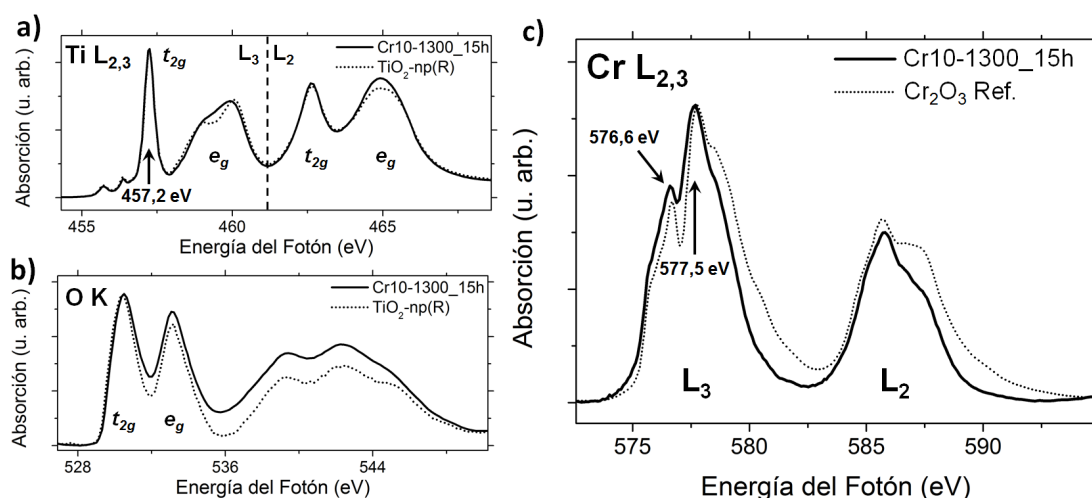


Figura 6.13: Espectros XAS de los bordes de absorción a) Ti(2p) L_{2,3}, b) O(1s) K, y c) Cr L_{2,3}, obtenidos a partir de muestras de Cr10-1300_15h. Se incluyen los espectros de TiO₂-np de referencia en a), b) y Cr₂O₃ en c).

El borde O(1s) K correspondiente a muestras de TiO₂ puro y microestructuras dopadas con Cr, representado en los espectros de la Figura 6.13 b), también presenta las características típicas de la fase rutilo del TiO₂, con algunas diferencias que afectan principalmente a las intensidades relativas de las bandas de absorción. El espectro XAS se compone de dos bandas centradas en 530,4 eV y 533,1 eV, asociadas al desdoblamiento energético de los orbitales d en los orbitales t_{2g} y e_g debido al campo cristalino, y a mayores energías, entre 536 eV y 548 eV se encuentra una banda de gran anchura donde se pueden identificar tres contribuciones con dos máximos en 539 y 542 eV y un hombro en torno a 545 eV. Estas características son propias de la fase rutilo del TiO₂. En los espectros normalizados de la Figura 6.13 b) se puede observar que el desdoblamiento asociado a los orbitales t_{2g} y e_g en el espectro O(1s) K de la muestra TiO₂-np(R) se encuentra más definido que en Cr10-1300_15h, y la intensidad relativa asociada a los orbitales e_g en la muestra dopada con Cr es ligeramente mayor que en la muestra de TiO₂-np puro, siguiendo una tendencia similar a la observada mediante el borde Ti L₂, lo que podría indicar variaciones en el entorno cristalino del O debido a la presencia de Cr [167].

En la Figura 6.13 c) se muestra el espectro XAS del borde Cr L_{2,3} obtenido a partir de las microestructuras de Cr10-1300_15h. En este caso se ha incluido como referencia

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

el espectro del borde Cr L_{2,3} obtenido a partir de una muestra de α -Cr₂O₃ (Aldrich 99 %) en polvo. El borde Cr L_{2,3}, al igual que el borde Ti(2p) L_{2,3}, es muy sensible a las distorsiones generadas por la estructura cristalina del material, por lo que su forma espectral generalmente es una huella del entorno cristalino que rodea a un ion. Como se observa en los espectros de la Figura 6.13 c), ambos espectros comparten ciertas similitudes como la presencia de dos máximos bien definidos en 576,6 y 577,5 eV en la región Cr L₃ y un máximo en 585,8 eV seguido de un hombro en torno a 587 eV en la región Cr L₂. Sin embargo, en este caso se observan cambios significativos entre ambas muestras, como una mayor anchura de los bordes Cr L₃ y Cr L₂ en la muestra de referencia (Cr₂O₃) y variaciones de la intensidad relativa de las diferentes contribuciones al espectro. De esta forma, el máximo localizado en 576,6 eV del borde Cr L₃ tiene menor intensidad relativa en Cr₂O₃ que en Cr10-1300_15h, y por el contrario, el hombro localizado en torno a 578,5 tiene mayor intensidad relativa en la muestra de referencia (Cr₂O₃). Esta última observación también se repite en el borde L₂. Estas observaciones pueden indicar diferentes tipos de distorsión del entorno cristalino del Cr en la muestra de TiO₂ dopada con Cr respecto de la muestra de Cr₂O₃.

Como se ha visto previamente, observando directamente los espectros XAS del borde Ti(2p) L_{2,3} de la Figura 6.13 a), se aprecian ligeras diferencias en las muestras dopadas con Cr. Observando en detalle la región entre 456,5 y 461,5 eV del borde Ti(2p) L₃, representado en la Figura 6.14 a), se puede comprobar que a medida que se incrementa el contenido en Cr de las muestras (% cat. Cr de Cr10-1300_15h > Cr05-1300_15h), más se modifica la región asociada a los orbitales e_g , centrado en torno a 459,5 eV. Para determinar con mayor precisión la influencia del Cr en el borde Ti(2p) L₃ se ha descompuesto esta región del espectro XAS en cuatro curvas de tipo Gauss-Lorentz (*A*, *B*, *C* y *D*) como se muestra en el ejemplo de la Figura 6.14 b), correspondiente a una muestra de Cr10-1300_15h. Como se vio en el Apartado 3.3.2.1 del Capítulo 3, de la diferencia entre los centros $E_D - E_{A+B}$ y $E_D - E_C$ se puede obtener información relativa al desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) y distorsiones tetragonales ($\sim |\delta_1|$) de los iones de Ti⁴⁺ en la red de TiO₂. Los valores de estos parámetros, obtenidos a partir de los resultados de la deconvolución, se encuentran resumidos en la Tabla 6.1, junto con las concentraciones aproximadas de Cr obtenidas mediante EDS y los datos recogidos para Cr05 y TiO₂-np(R) del Capítulo 3. También se ha incluido los resultados

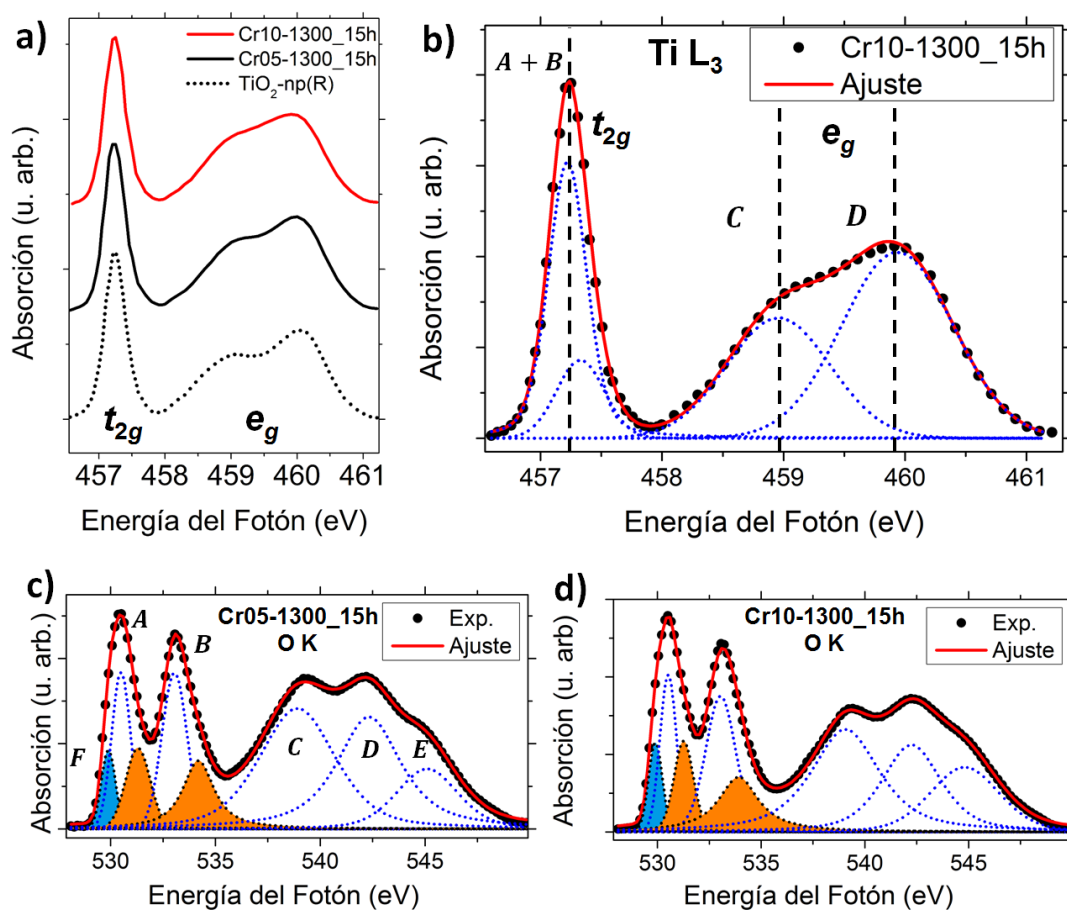


Figura 6.14: a) Espectros XAS del borde Ti(2p) L_3 de muestras de TiO_2 dopadas (Cr05-1300_15h y Cr10-1300_15h) y TiO_2 -np de referencia; b) Deconvolución G-L del borde L_3 de una muestra Cr10-1300_15h; Deconvolución G-L del borde O(1s) K de muestras c) Cr05-1300_15h, y d) Cr10-1300_15h.

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

de una muestra de Cr05 sinterizada a 1200 °C durante 5 h, que puede servir de referencia de material policrostalino con alto contenido en Cr (en torno al 4 % cat.).

Tabla 6.1: Deconvolución $\text{Ti}(2p)-\text{L}_3$ - Parámetros obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros XAS del borde L_3 del Titanio.

	Concentración (% cat. Cr)	$E_D - E_C$ (eV)	$E_D - E_{A+B}$ (eV)	I_D/I_C
TiO₂-np(R)	0	1,08	2,84	1,34
Cr05-1300_15h	1,5	0,99	2,78	1,46
Cr10-1300_15h	3,0	0,98	2,70	1,55
Cr05-1200_5h	4,0	1,01	2,71	1,42
Cr05	5,0	1,04	2,82	1,29

Se ha realizado un estudio similar sobre los bordes de absorción $\text{O}(1s)$ K. Para reproducir adecuadamente los espectros XAS experimentales se han introducido en total ocho curvas de tipo Gauss-Lorentz (G-L), como se observa en los ejemplos de las Figuras 6.14 c) y d). Las bandas asociadas a los orbitales de simetría t_{2g} y e_g del borde $\text{O}(1s)$ K están compuestas por dos bandas dominantes identificadas como *A* y *B*, que en la muestra Cr10-1300_15h están centradas en 530,5 y 533,0 eV respectivamente. Estas bandas se encuentran acompañadas de otras bandas de menor intensidad (sombreadas de color naranja en los espectros de las Figuras 6.14 c) y d)) que se sitúan aproximadamente a 1 eV por encima, en 531,3 eV (*A**) y 533,9 eV (*B**). También se ha incluido una banda al inicio del borde $\text{O}(1s)$ K, identificado con la letra *F* en 529,9 eV que era necesario incluir en las muestras de nanopartículas dopadas con Cr (Apartado 3.3.2.3 del Capítulo 3). La región comprendida entre 535 y 550 eV se puede descomponer en tres curvas G-L que se encuentran centradas en 539 eV (*C*), 542,2 eV (*D*) y 544,8 eV (*E*).

Las posiciones de las bandas calculadas para el resto de muestras, junto con $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$ y Cr05 de referencia, se encuentran resumidas en la Tabla 6.2. La concentración aproximada de Cr en las muestras es la misma que la mostrada en la Tabla 6.1. Se puede observar que las diferencias entre los centros son muy pequeñas ($\sim 0,3$ eV o menor). Algunos autores asocian la separación energética entre las bandas $E_D - E_C$ como una medida directa del campo cristalino para iones en simetría octaédrica [113, 262]. Sin embargo, otros factores que influyen en la forma de los espectros $\text{O}(1s)$ K se deben a

Tabla 6.2: Deconvolución O(1s)–K - Valores de los máximos de las bandas calculadas a partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS del borde O(1s) K en muestras dopadas con Cr y TiO₂-np puro de referencia.

	Banda calculada (eV)							
	E_A	E_{A^*}	E_B	E_{B^*}	E_C	E_D	E_E	E_F
TiO₂-np(R)	530,2	531,2	533,0	534,2	539,0	542,3	545,2	—
Cr05-1300_15h	530,5	531,3	533,0	534,2	538,9	542,3	545,1	529,9
Cr10-1300_15h	530,5	531,3	533,0	533,9	539,0	542,2	544,8	529,9
Cr05-1200_5h	530,5	531,2	533,1	534,2	538,9	542,2	544,8	529,9
Cr05	530,3	531,2	533,0	534,2	539,0	542,0	544,5	529,7

las variaciones de las intensidades relativas de las bandas calculadas, en especial las correspondientes a las bandas de las componentes asociadas a los niveles t_{2g} y e_g (A , A^* , B y B^*) como se puede observar directamente comparando los espectros de las Figuras 6.14 c) y d). De esta forma, en la Tabla 6.3 se recogen los valores calculados de la diferencia $E_B - E_A$ y los resultados de la relación de intensidades I_{A^*}/I_A , I_{B^*}/I_B y I_{A^*}/I_{B^*} . La relación I_{A^*}/I_A se mantiene en valores en torno a 0,53 con ligeros cambios en las muestras sometidas a tratamientos térmicos. Sin embargo, las relaciones I_{B^*}/I_B y I_{A^*}/I_{B^*} siguen cierta correlación en función del contenido en Cr en las muestras tratadas, de forma que la relación I_{B^*}/I_B disminuye de 0,44 a 0,32 a medida que se incrementa el contenido en Cr, y por el contrario, la relación I_{A^*}/I_{B^*} incrementa su valor desde 1,18 a 1,96.

Tabla 6.3: Parámetros obtenidos a partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS del borde O(1s) K.

	$E_B - E_A$ (eV)	I_{A^*}/I_A	I_{B^*}/I_B	I_{A^*}/I_{B^*}
TiO₂-np(R)	2,8	0,53	0,26	2,23
Cr05-1300_15h	2,5	0,51	0,44	1,18
Cr10-1300_15h	2,5	0,57	0,40	1,68
Cr05-1200_5h	2,6	0,53	0,32	1,96
Cr05	2,6	0,53	0,30	1,91

En las Figuras 6.15 a) y b) se muestra la variación del desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) y las distorsiones tetragonales ($|\delta_1|$), respectivamente, en

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

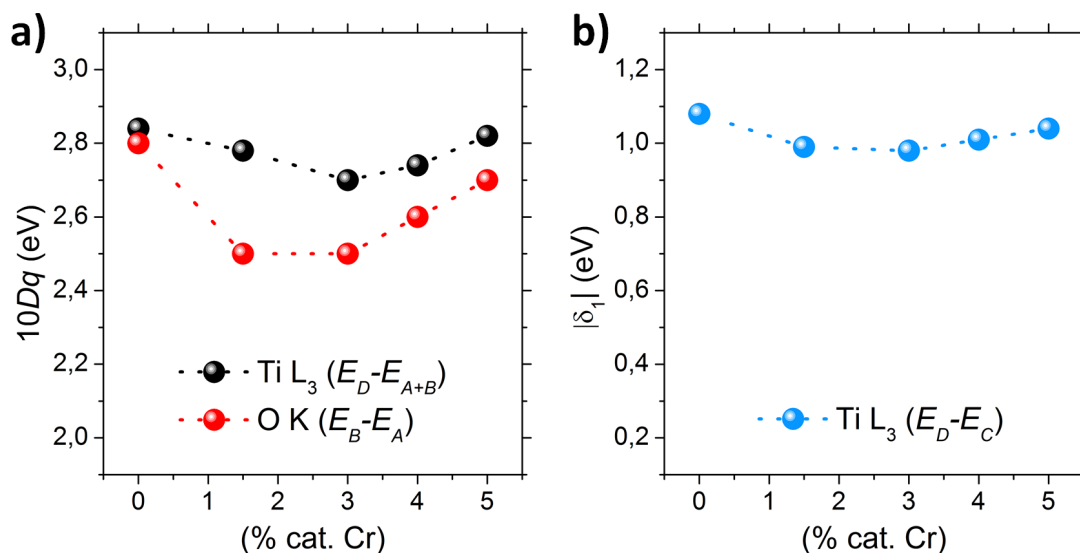


Figura 6.15: a) Variación del desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) en función de la concentración de Cr (% cat. Cr) estimadas a partir de la deconvolución G-L de los bordes de absorción $\text{Ti}(2p) \text{ L}_3$ y $\text{O}(1s) \text{ K}$; b) Variación la distorsión tetragonales ($|\delta_1|$) en función de la concentración de Cr (% cat. Cr) estimadas a partir de la deconvolución G-L del bordes de absorción $\text{Ti}(2p) \text{ L}_3$.

función de la concentración de Cr (% cat. Cr) estimadas a partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS. En la Figura 6.15 a) se compara el parámetro $10Dq$ estimado a partir de los bordes de absorción $\text{Ti}(2p) \text{ L}_3 (E_D - E_{A+B})$ y $\text{O}(1s) \text{ K} (E_B - E_A)$ donde se puede apreciar que, pese a que el valor de $10Dq$ estimado a partir de los espectros $\text{O}(1s) \text{ K} (E_B - E_A)$ es generalmente menor, las tendencias que se obtienen en ambos casos son similares, de forma que el campo cristalino se reduce en las microestructuras dopadas respecto a las nanopartículas sin dopar y se incrementa ligeramente a medida que el contenido en Cr es mayor. En la Figura 6.15 b) se muestra la variación del parámetro $|\delta_1|$. En este caso, sólo es posible estimarlo a partir del borde $\text{Ti}(2p) \text{ L}_3$. Sin embargo se observa que sigue una tendencia similar al observado en el parámetro asociado al campo cristalino ($10Dq$), reduciendo su valor en las microestructuras dopadas respecto a las nanopartículas e incrementando su valor a medida que se incrementa el contenido en Cr, aunque en este caso la variación es más leve.

6.4.3. Estudio XPS resonante en la BV

Los máximos de absorción de RX de mayor intensidad relativa en los espectros XAS de los bordes $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ y $\text{Cr}(2p)$ $L_{2,3}$ se encuentran marcados en las Figuras 6.13 a) y c), centrados en 457,2 y 577,5 eV, respectivamente. Estos valores de energías son los que utilizaremos para observar los fenómenos de resonancia en los espectros XPS de la BV.

En la Figura 6.16 a) se muestran los espectros de la BV obtenidos para $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$ empleando dos energías de fotón distintas. Para $E_\nu = 450$ eV nos encontramos por debajo de la energía necesaria para alcanzar al borde de absorción $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$, obteniendo así un espectro de la BV fuera de resonancia. Incrementando la energía del fotón hasta $E_\nu = 457,2$ eV obtenemos un espectro de la BV en resonancia con características ligeramente diferentes al observado anteriormente. Al encontrarnos en un máximo de absorción característico del átomo de Ti, se multiplican los eventos de fotoemisión procedentes de los niveles propios de éste átomo incrementando su intensidad frente al resto de estados dentro de la BV. En concreto se intensifica el nivel de la BV más alejado del nivel de Fermi con un máximo en 7,3, eV a la vez que se observa un nivel a 0,7 eV por debajo del nivel de Fermi, ambos indicados con flechas en la Figura 6.16 a).

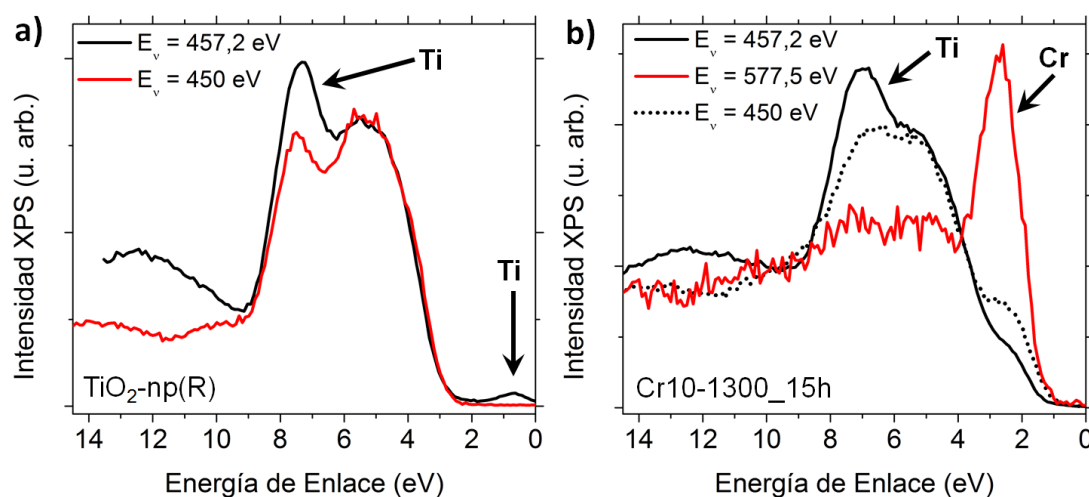


Figura 6.16: a) Espectros de la BV de una muestra de $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$ fuera de resonancia ($E_\nu = 450$ eV) y en resonancia para el Ti ($E_\nu = 457,2$ eV); b) Espectros de la BV de una muestra de TiO_2 dopada con Cr (Cr10-1300_15h) fuera de resonancia ($E_\nu = 450$ eV), en resonancia para el Ti ($E_\nu = 457,2$ eV) y en resonancia para el Cr ($E_\nu = 577,5$ eV).

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

Este mismo experimento ha sido realizado sobre las microestructuras de TiO₂ dopadas con Cr, como se muestra en la Figura 6.16 b) para una muestra de Cr10-1300_15h. En este caso se observa que con una energía de fotón de $E_\nu = 457,2$ eV (resonancia en Ti) el nivel asociado al Ti tiene un máximo en 7,0 eV. Sin embargo, al seleccionar una energía de fotón de $E_\nu = 577,5$ eV (resonancia en Cr) se observa un máximo en 2,7 eV que domina el espectro de la BV. Esta banda había sido previamente observada como un hombro en torno a 2,5 eV por debajo del nivel de Fermi en los espectros XPS de la BV de todas las muestras de TiO₂ dopadas con Cr. Estos niveles son resonantes al emplear una energía de fotón que provoca un máximo de absorción de Cr, lo que confirma que se tratan de estados asociados al Cr próximos a la BV del TiO₂.

6.5. Simulaciones computacionales

Los resultados experimentales mostrados anteriormente indican que existen efectos que pueden estar modificando directamente al entorno cristalino de los iones de Ti y Cr, y de la misma forma, la presencia de Cr tiene una fuerte influencia en la estructura de la BV del TiO₂. Por medio de los métodos de simulación computacional empleados podemos profundizar, desde un punto de vista teórico, en las características de la estructura electrónica de la fase rutilo del TiO₂ y el efecto que producen los defectos estructurales.

6.5.1. Estudio DFT

El estudio de las propiedades del TiO₂ masivo se va a realizar mediante la teoría del funcional de densidad (DFT) implementado en el código VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package [119]). Posteriormente se van a incorporar diferentes tipos de defectos puntuales como vacantes de oxígeno (V_O), defectos de Cr y defectos combinados Cr+V_O, que pueden estar jugando un papel importante en la estructura electrónica. Estos resultados se van a contrastar con los resultados obtenidos experimentalmente (XPS, XAS) en muestras de TiO₂ dopado con Cr y TiO₂-np de referencia anteriormente analizados.

Para el estudio se han empleado pseudopotenciales PAW-PBE para describir los estados de valencia Ti(3*s*3*p*3*d*4*s*), Cr(4*s*3*p*3*d*) y O(2*s*2*p*) con una energía de corte de la expansión del set de ondas planas de 500 eV. La optimización estructural se ha

realizado permitiendo la relajación iónica hasta una energía de convergencia de 10^{-7} eV/átomo, minimizando las fuerzas en todos los átomos hasta superar un valor menor a 10^{-2} eV·Å⁻¹.

6.5.1.1. TiO₂ masivo

En esta parte vamos a presentar los cálculos realizados para obtener parámetros estructurales, como las constantes de red o longitud de enlaces Ti–O, para la fase rutilo del TiO₂. Para ello vamos a aplicar tanto el funcional convencional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) como el funcional híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE). El motivo de realizar un estudio previo comparando los dos tipos de funcional se debe a que el funcional convencional PBE requiere menor tiempo de cálculo que el funcional híbrido HSE, que en general da resultados más precisos [188]. Sin embargo, las tendencias y efectos observados mediante el funcional PBE generalmente son suficientemente consistentes como para poder aplicarlo en algunos casos concretos como los que estudiaremos en este Apartado. La estructura electrónica y el grado de covalencia del TiO₂ se ha estudiado por medio del análisis de la densidad de estados (DOS) y análisis de la carga efectiva de Bader junto con la función de localización electrónica (ELF). A partir de estos resultados se pueden estudiar los efectos locales y de largo alcance de los defectos puntuales como V_O y sustitución catiónica que se estudiarán posteriormente.

En la Tabla 6.4 se encuentran resumidos los resultados obtenidos para el cálculo de los parámetros de red, las distancias interatómicas de los enlaces Ti–O cortos (d_0) y largos (D_0) (ver Figura 1.1 del Capítulo 1), el intervalo de energías prohibidas (E_g) y el valor de la carga efectiva de los átomos de Ti y O obtenidos a partir del análisis de carga de Bader.

Usando el funcional híbrido HSE se puede comprobar que los parámetros calculados se encuentran mejor ajustados a los valores experimentales en comparación con los resultados obtenidos con el funcional PBE. Para los parámetros de red y distancias interatómicas las diferencias relativas son de en torno al 1 % o menores, sin embargo la diferencia más significativa se encuentra en el valor estimado del E_g . El valor calculado por el funcional HSE es un 78 % mayor que el calculado por PBE, siendo más próximo al valor experimental el obtenido mediante el funcional híbrido HSE. Esta subestimación del E_g mediante PBE se debe a que el funcional PBE aplica la teoría

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

Tabla 6.4: Resultados DFT - Lista de parámetros de red a y c , distancias interatómicas Ti–O cortas (d_0) y largas (D_0), intervalo de energías prohibidas (E_g) y cargas efectivas de Bader para átomos de Ti y O calculados para la fase rutilo del TiO₂ a partir del funcional PBE y el funcional híbrido HSE06. Los resultados se han comparado con cálculos teóricos y medidas experimentales obtenidos por otros autores.

	a (Å)	c (Å)	d_0 (Å)	D_0 (Å)	E_g (eV)	Q_{Ti} (e)	Q_{O} (e)
PBE	4,653	2,973	1,964	2,007	1,8	+2,23	–1,12
HSE	4,590	2,954	1,945	1,980	3,2	+2,43	–1,21
Exp.^a	4,594	2,959	1,946	1,984	3,0 – 3,1		
PBE^b	4,650	2,971		2,006	1,77		
HSE^b	4,590	2,947		1,980	3,05		
LDA^c	4,557	2,929			1,79		

^aReferencias [40, 44, 168, 263]

^bReferencia [188]

^cReferencia [264]

DFT mediante funcionales de densidad aproximados, llamados pseudopotenciales, donde sólo se consideran los electrones de valencia en torno a un potencial generado por el núcleo. Estas aproximaciones hacen que en ocasiones (como el caso de óxidos como el TiO₂) el funcional PBE subestime la energía que separan orbitales de la BV y BC dando problemas para determinar con precisión el intervalo de energías prohibidas en semiconductores. En este campo el funcional híbrido HSE incluye además una porción (20 %) del funcional de intercambio y correlación exacto de Hartree-Fock, mejorando significativamente la distancia de separación entre orbitales, sin embargo el tiempo de cálculo necesario al emplear el funcional híbrido (HSE) se puede incrementar significativamente en comparación con PBE.

De la carga efectiva de Bader se puede deducir que existe cierto carácter covalente de los enlaces Ti–O, ligeramente superior en el caso de PBE. A partir de este análisis se puede estimar la carga que se comparte en cada enlace Ti–O mediante:

$$\delta = \frac{|Q_{\text{Ion}}| - |Q_{\text{Bader}}|}{N_{\text{Ion}}} \quad (6.1)$$

donde Q_{Ion} es la carga iónica esperada, que será +4 o –2, dependiendo si vamos a calcular la carga para Ti⁴⁺ u O^{2–}, Q_{Bader} es la carga obtenida tras el análisis de

Bader (Tabla 6.4) y N_{Ion} es el número de coordinación del ion correspondiente, siendo $N_{\text{Ti}^{4+}} = 6$ y $N_{\text{O}^{2-}} = 3$ para la fase rutilo del TiO_2 . A partir de la Ecuación 6.1 se obtiene que mediante PBE cada átomo de Ti comparte una carga $\delta = 0,29 |e|$ con cada átomo de O, mientras que mediante HSE se obtiene una cantidad algo menor, de $\delta = 0,26 |e|$. Esto significa que mediante HSE los enlaces Ti–O son ligeramente más iónicos que los calculados mediante PBE.

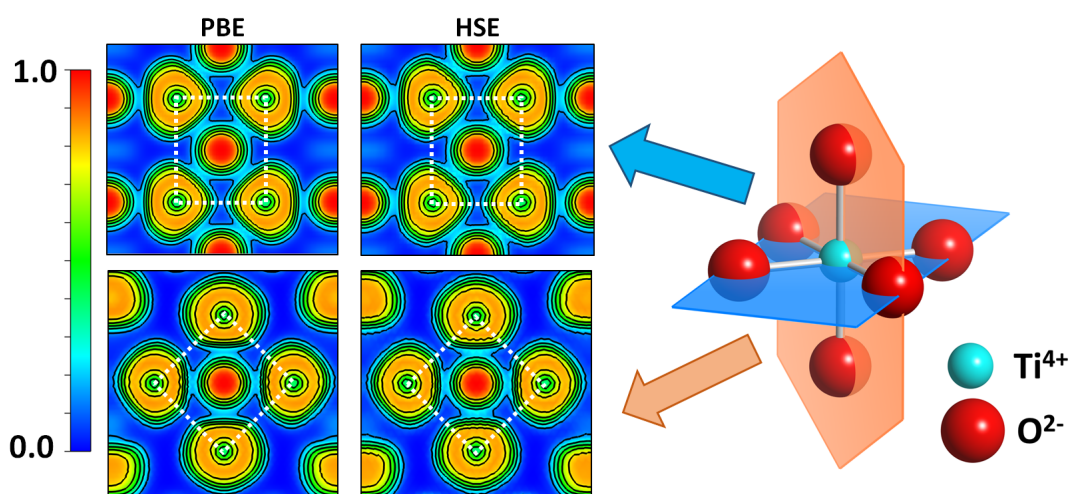


Figura 6.17: Secciones basal (superior) y apical (inferior) de la ELF para un octaedro TiO_6 de rutilo calculados a partir de los funcionales PBE y HSE.

Sin embargo, no se observan diferencias muy significativas en la figura ELF calculada a partir de las aproximaciones PBE y HSE. En la Figura 6.17 se muestra la sección de la ELF para los planos basal y apical de un octaedro de TiO_6 de rutilo. Las intersecciones de los vértices del octaedro en las secciones de la ELF se han marcado con líneas de puntos de color blanco en la Figura 6.17, donde los átomos de titanio se encuentran en el centro y los átomos de oxígeno en las esquinas. En el plano basal el titanio se encuentra coordinado con cuatro átomos de oxígeno cuyas distancias interatómicas Ti–O son iguales a d_0 (ver Tabla 6.4). Los ángulos que forman los enlaces O–Ti–O son de $81,2^\circ$ y $98,8^\circ$. Este plano pertenece a la familia de planos $\{110\}$ y el oxígeno se encuentra coordinado con tres átomos diferentes de Ti. En el plano correspondiente a la sección vertical las distancias Ti–O son algo mayores (D_0) y los ángulos formados O–Ti–O son todos de 90° . Por lo tanto, los octaedros TiO_6 tienen ligeras distorsiones trigonal y tetragonal. El carácter covalente en los enlaces Ti–O se pueden observar

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

directamente en la ELF dado que su valor es > 0 si observamos la región comprendida entre los átomos de Ti y O, lo que indica que la probabilidad de encontrar electrones en esta región es no nula ($ELF \neq 0$). Se ha calculado (mediante PBE o HSE) un valor de la ELF de aproximadamente $0,15 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ entre los átomos de Ti y de O indicando un predominante carácter iónico de los enlaces Ti–O.

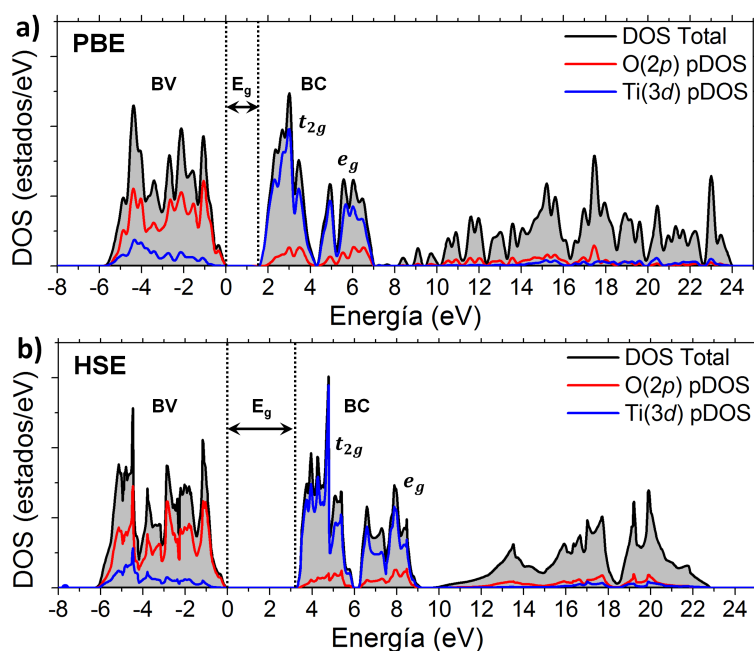


Figura 6.18: DOS total y pDOS correspondiente a los estados O(2p) y Ti(3d) calculados a partir de a) funcional convencional PBE, y b) funcional híbrido HSE.

En la Figura 6.18 está representada la DOS electrónicos total y la DOS electrónicos parcial (pDOS) correspondiente a los estados O(2p) y Ti(3d) calculados mediante las aproximaciones PBE (Figura 6.18 a)) y HSE (Figura 6.18 b)). Las energías están referidas respecto del nivel de Fermi situado en $E_F = 0 \text{ eV}$. A partir de las pDOS se puede observar que en ambos casos el borde superior la BV está dominado por estados 2p del oxígeno mientras que el borde inferior de la BC está dominado por estados 3d del titanio. La BC se encuentra separada en los estados t_{2g} y e_g debido a los efectos del campo cristalino. La presencia de estados O(2p) y Ti(3d), tanto en la BV como en la BC, indica que los orbitales enlazados Ti–O se encuentran parcialmente hibridados, razón por la cual los estados O(2p) también presentan el desdoblamiento debido al campo cristalino. Comparando las DOS calculadas mediante PBE y HSE se puede

observar que las principales características, tanto de la BV como de la BC, son muy similares. Sin embargo, la mayor diferencia se encuentra en la separación de los bordes de la BV y BC, o anchura del E_g , siendo de 1,8 eV para la aproximación PBE y 3,2 eV para la aproximación HSE.

Como se ha visto en el Apartado 6.4.1 los electrones fotoemitidos con alta energía cinética de las muestras proceden principalmente de estados de la BV. En la Figura 6.19 se ha representado la DOS calculada teóricamente mediante el funcional híbrido HSE, que en principio tienen mayor precisión que la aproximación PBE, junto a valores experimentales obtenidos del espectro XPS de la BV (energías por debajo de E_F) y el espectro XAS del borde O(1s) K (energías por encima de E_F) para una muestra de TiO₂-np(R). Los ejes de energías experimentales se han desplazado convenientemente para que se ajusten a la DOS teórica.

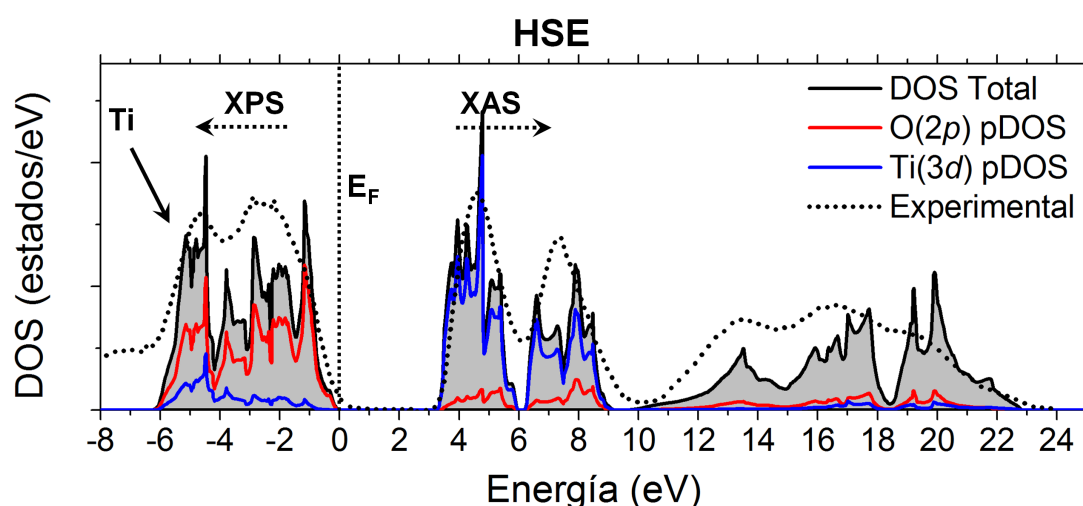


Figura 6.19: DOS total y pDOS correspondiente a los estados O(2p) y Ti(3d) calculados a partir del funcional híbrido HSE, comparado con los resultados experimentales de XPS y XAS. Los ejes de energías experimentales se han desplazado para que se ajusten a los resultados teóricos.

La señal de la BV se ha obtenido experimentalmente con una energía de fotón de $E_\nu = 450$ eV, por lo que se trata de un espectro XPS fuera de resonancia. Se puede observar que la DOS Total calculada teóricamente se aproxima bastante a los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopía de fotoemisión. En particular, se observa que los estados Ti(3d) calculados tienen mayor DOS en la región en torno a

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

4,8 eV por debajo del E_F (marcado con una flecha), lo que concuerda con la mayor intensidad XPS observada en esta región al excitar con una energía de fotón de $E_\nu = 457,2$ eV (resonante para átomos de Ti) en la Figura 6.16 a). El desplazamiento que existe entre el espectro experimental y la DOS teórica se debe a que en un sistema real, y en mayor medida en nanopartículas TiO₂, existen gran cantidad de defectos como pueden ser las vacantes de oxígeno o intersticiales de Ti que no han sido considerados en el cálculo de la DOS. En la fase rutilo del TiO₂ estos defectos dan lugar a un nivel próximo a la BC, en torno a 0,8 eV por debajo del E_F (Figura 6.16 a)), relacionado con estados Ti(3*d*) de iones Ti³⁺. En el cálculo de la DOS del TiO₂ masivo no se han considerado este tipo de defectos, por lo que el E_F teórico se encuentra en el MBV.

Como se observa en la Figura 6.19, la BC se puede reproducir por medio de la espectroscopía XAS. Esto se debe a que la BC del TiO₂ está principalmente compuesta por estados Ti(3*d*) hibridados con estados O(2*p*), como se ha comprobado a partir de las DOS y pDOS calculadas mediante las aproximaciones PBE y HSE. El borde O(1*s*) K se forma cuando electrones procedentes de estados 1*s* del oxígeno ($L = 0$) son excitados mediante la absorción RX a estados 2*p* ($L = 1$) de acuerdo a la regla de selección $\Delta L = \pm 1$ [262]. Los estados O(2*p*) en TiO₂ se encontrarán vacíos o parcialmente vacíos debido al alto grado de hibridación con estados *s*, *p* y *d* del Ti. De esta forma, la BC calculada mediante HSE (o PBE) reproduce de forma aproximada el espectro O(1*s*) K experimental del TiO₂-np(R), que ha sido desplazado convenientemente para que se ajuste a los resultados teóricos en la Figura 6.19. Algunas de las principales características, como las dos bandas que se observan entre 529 y 535 eV del borde O(1*s*) K experimental (ver Figura 6.13 b)) relacionadas con el desdoblamiento debido al campo cristalino (*t*_{2*g*} y *e*_g) también se observan en la región entre 3 y 10 eV por encima del E_F en la Figura 6.19, reproduciendo de forma aproximada las intensidades relativas experimentales. Las tres bandas características de la fase rutilo del TiO₂ en el espectro O(1*s*) K, entre 535 y 548 eV (Figura 6.14 c)), son también reproducidas mediante cálculos DFT en la región de la DOS a energías entre 10 y 23 eV (Figura 6.19).

6.5.1.2. Vacantes de Oxígeno en TiO₂

Como se ha mencionado previamente, en un cristal real de TiO₂ por lo general pueden existir defectos estructurales que van a modificar sus propiedades electróni-

cas. Uno de los defectos más comunes en óxidos semiconductores son los defectos de oxígeno. De entre ellos, las vacantes de oxígeno (V_O) juegan un papel importante en la conductividad eléctrica de estos materiales [188, 265]. El efecto que se produce al extraer un átomo de oxígeno (creación de una V_O) de una red cristalina genera una descompensación de carga en los átomos que se encuentran alrededor debido al exceso de carga dejado por el ion O^{2-} . En nuestro caso se ha observado que en el espectro de la BV experimental (Figura 6.16 a)) aparecen niveles asociados a estados del Ti próximos al E_F . Experimentalmente se ha demostrado en numerosas ocasiones que el TiO_2 se comporta de forma nativa como un semiconductor tipo- n gracias a la presencia de V_O neutras [31, 188]. La comprensión de los efectos producidos por los defectos de oxígeno es un campo de especial interés debido a su abundancia y su impacto en las propiedades físico-químicas de los óxidos semiconductores como el TiO_2 .

En la fase rutilo del TiO_2 cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por tres átomos de Ti con geometría trigonal plana, donde dos de las distancias interatómicas Ti–O son $d_0 = 1,946 \text{ \AA}$ y una $D_0 = 1,984 \text{ \AA}$ (de acuerdo a la Tabla 6.4), de forma que dos de los átomos de Ti son equivalentes por simetría. Al retirar un átomo de oxígeno de la red cristalina se rompen los tres enlaces Ti–O, que principalmente se encuentran formados por estados $Ti(3d)$. Los enlaces rotos, que inicialmente apuntan en la dirección de la vacante de oxígeno, se combinan formando un estado cuya posición dependerá del número de electrones que ocupen la V_O . De esta forma, una vacante de oxígeno es neutra si el estado está ocupado por dos electrones (V_O^0), tiene carga +1 si el estado se encuentra semi-ocupado por un electrón (V_O^{1+}) y su carga es +2 si el estado asociado se encuentra completamente vacío (V_O^{2+}). En este aspecto, el funcional PBE tiene ciertas limitaciones para ubicar la posición de los estados asociados a las V_O^0 y V_O^{1+} ya que son estados próximos a la BC ($< 1 \text{ eV}$) y solapan rápidamente con la BC durante el proceso de relajación iónica, haciendo imposible su estabilización energética. No ocurre lo mismo con las vacantes V_O^{2+} , puesto que son estados vacíos que solapan de forma natural con la BC dando resultados similares mediante PBE y HSE [188, 265]. Además, diversos estudios [188, 265] apuntan que la energía de formación de las V_O^{2+} es menor que las correspondientes para las vacantes de oxígeno V_O^0 y V_O^{1+} , por lo que teóricamente las vacantes doblemente ionizadas son más estables que las que se encuentran total o parcialmente ocupadas por electrones. De esta forma, nos vamos a centrar en las propiedades de la V_O^{2+} calculada mediante el funcional convencional

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

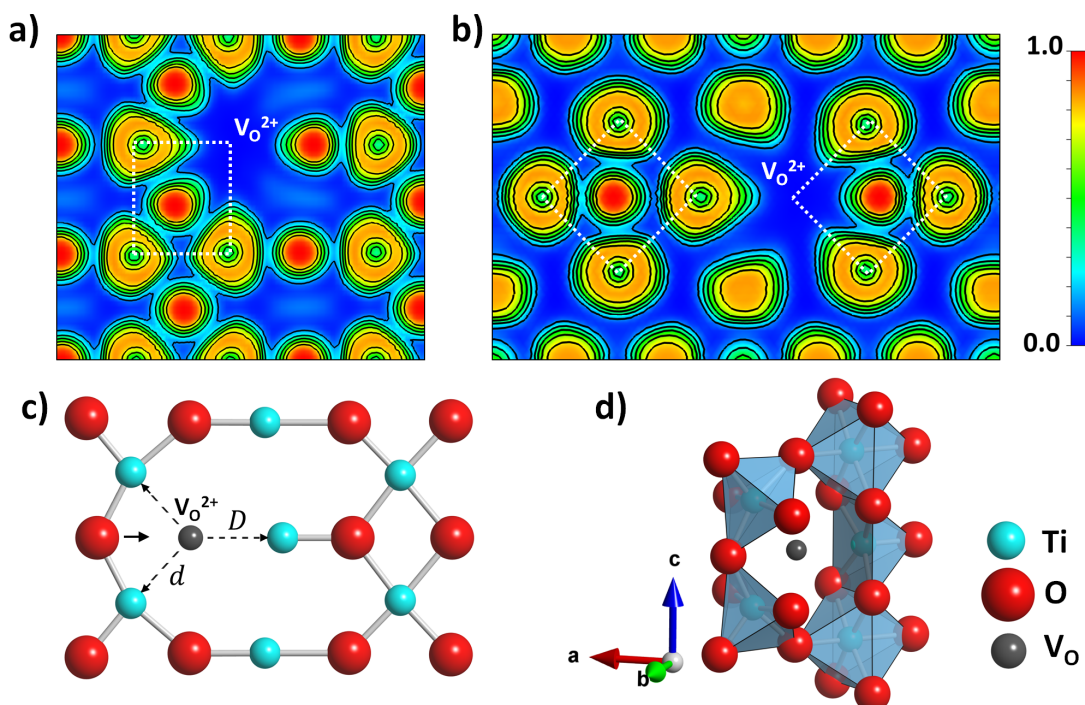


Figura 6.20: Secciones de la figura ELF correspondiente que pasan por los planos a) basal, y b) apical de los octaedros de TiO_6 en TiO_2 (rutilo) incluyendo una V_O^{2+} ; c) Diagrama de bolas del plano $(1\bar{1}0)$ después de la relajación iónica; d) Diagrama de poliedros que envuelven la V_O^{2+} .

PBE, debido a la considerable reducción de tiempo de cálculo necesario en comparación con el funcional híbrido HSE.

El estudio de vacantes de oxígeno doblemente ionizadas (V_O^{2+}) en TiO_2 se ha realizado empleando una supercelda de rutilo de dimensiones $2 \times 2 \times 4$ que está compuesta por 32 átomos de Ti y 64 átomos de O. La V_O se ha creado retirando un único átomo de oxígeno en las coordenadas fraccionarias (0,6524, 0,6524, 0,5). Para obtener la carga +2 se han restado dos electrones (e^-) al número total de e^- de la supercelda de rutilo antes de iniciar los cálculos. Una vez creado el defecto de oxígeno se ha dejado relajar la celda manteniendo fijo el volumen, permitiendo únicamente desplazamientos iónicos hasta alcanzar el estado de mínima energía.

En la Figura 6.20 a) y b) están representadas las secciones de la figura ELF que pasan por los planos basal (Figura 6.20 a)) y apical (Figura 6.20 b)) de octaedros TiO_6 próximos a una vacante de oxígeno V_O^{2+} . Los cuadrados punteados en las Figuras 6.20 a) y b) representan las secciones para los octaedros perfectos (ver Figura 6.17), donde

la V_O^{2+} se encuentra en una de las esquinas del cuadrado. En la figura ELF se pueden apreciar las distorsiones electrónicas inducidas por la presencia de la V_O^{2+} . En general las nubes electrónicas alrededor de los átomos de Ti y O tienden a ocupar el espacio vacío donde se encuentra el defecto de oxígeno siguiendo la dirección de los enlaces Ti–O rotos. Sin embargo, los desplazamientos que sufren los átomos de Ti y O son en sentidos opuestos, alejándose y aproximándose al defecto, repectivamente. En la Figura 6.20 c) se muestra el diagrama de bolas correspondiente al plano $(1\bar{1}0)$ del rutilo donde la V_O^{2+} está representada por una bola de color gris en la posición que inicialmente ocupaba el átomo de O retirado, las líneas discontinuas representan los enlaces rotos y las flechas apuntan hacia los desplazamientos más significativos de los átomos que rodean la vacante de oxígeno. De esta forma, se ha comprobado que tras la relajación iónica dos de los átomos de Ti se encuentran separados una distancia $d = 2,246 \text{ \AA}$ y uno se encuentra a $D = 2,303 \text{ \AA}$ respecto de la V_O^{2+} , un incremento de aproximadamente un 14 % respecto de sus valores iniciales (d_0 y D_0 en la Tabla 6.4). Esto significa que los átomos de Ti se encuentran ligeramente desplazados, alejándose de la V_O^{2+} , mientras que los átomos de O más próximos tienden a aproximarse según se indica en el esquema de la Figura 6.20 c). Esto indica que la presencia de la V_O^{2+} también modifica la simetría de coordinación de los tres átomos de Ti que envuelven el defecto. En la Figura 6.20 d) está representado el esquema de poliedros que rodean la V_O^{2+} donde los átomos de titanio se encuentran coordinados con cinco átomos de oxígeno en simetría piramidal de base cuadrada.

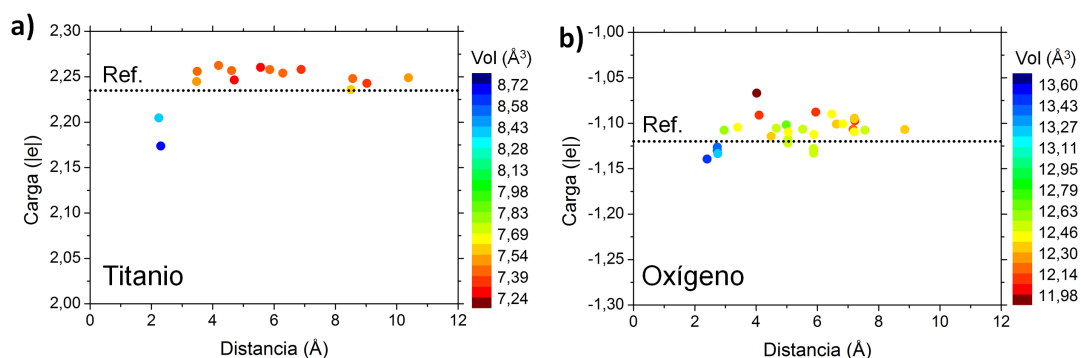


Figura 6.21: Carga efectiva de Bader en función de la distancia (en \AA) a la V_O^{2+} de a) átomos de Titanio, y b) átomos de Oxígeno. El color de los puntos representa el volumen de Bader correspondiente a cada ion y la línea punteada es el nivel de carga de referencia (Tabla 6.4).

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

El análisis de la carga efectiva de Bader nos aporta información cuantitativa sobre cómo se ha distribuido la carga en la supercelda de rutilo tras la relajación iónica debida a la presencia de la V_O^{2+} . En las Figuras 6.21 a) y b) está representada la carga efectiva de Bader para los iones de titanio y oxígeno, respectivamente, en función de la distancia, en valor absoluto, que separa cada ion de la V_O^{2+} . El color de los puntos representa el volumen de Bader de cada ion, que se define como el volumen que encierra la superficie de los iones con un flujo mínimo de densidad de carga dentro del cual se ha calculado el valor de la carga efectiva. De esta forma, los puntos azules representan iones que ocupan un volumen relativamente grande mientras que puntos rojos representan iones que ocupan un menor volumen dentro de la red. La línea de puntos en las Figuras 6.21 a) y b) indica el valor de referencia de las cargas efectivas para el TiO_2 masivo, calculadas mediante PBE en el Apartado anterior (Tabla 6.4).

En la Figura 6.21 a) se puede observar que la carga efectiva de los iones de Ti en presencia de la V_O^{2+} es generalmente mayor que el valor de referencia ($Q_\text{Ti} = +2,23 |e|$) aunque tienden a recuperar este valor a medida que se incrementa la distancia respecto a la V_O^{2+} (aproximadamente para valores $> 8 \text{ \AA}$). Sin embargo, los tres átomos más próximos al defecto de oxígeno poseen cargas significativamente menores que en TiO_2 masivo (dos átomos con carga efectiva de $+2,20 |e|$ y uno con $+2,17 |e|$) y volúmenes mayores que el resto de iones de Ti.

La carga efectiva en los átomos de oxígeno presenta un comportamiento más complejo. Como se puede observar en la Figura 6.21 b), los valores de la carga efectiva del O son mucho más dispersos en comparación con los valores calculados para los iones de Ti. Las cargas se encuentran generalmente por encima del nivel de referencia ($Q_\text{O} = -1,12 |e|$), lo que significa que los iones de oxígeno tienen una carga ligeramente menor en valor absoluto, excepto los iones más próximos a la V_O^{2+} que poseen mayor carga electrónica. Al igual que ocurre con los iones de Ti próximos a la V_O^{2+} , los iones de O más próximos tienen un volumen sensiblemente mayor, también apreciable a partir de las secciones de la ELF en las Figuras 6.20 a) y b).

Mediante cálculos DFT se ha podido comprobar que la presencia de la V_O^{2+} tiene una gran influencia en la densidad electrónica de los iones más próximos al defecto. Analizando la carga efectiva de Bader también se ha comprobado que el efecto de la V_O^{2+} puede tener influencia incluso en iones más alejados. Mediante el cálculo de la densidad de estados vamos a investigar cómo se modifica la estructura electrónica en

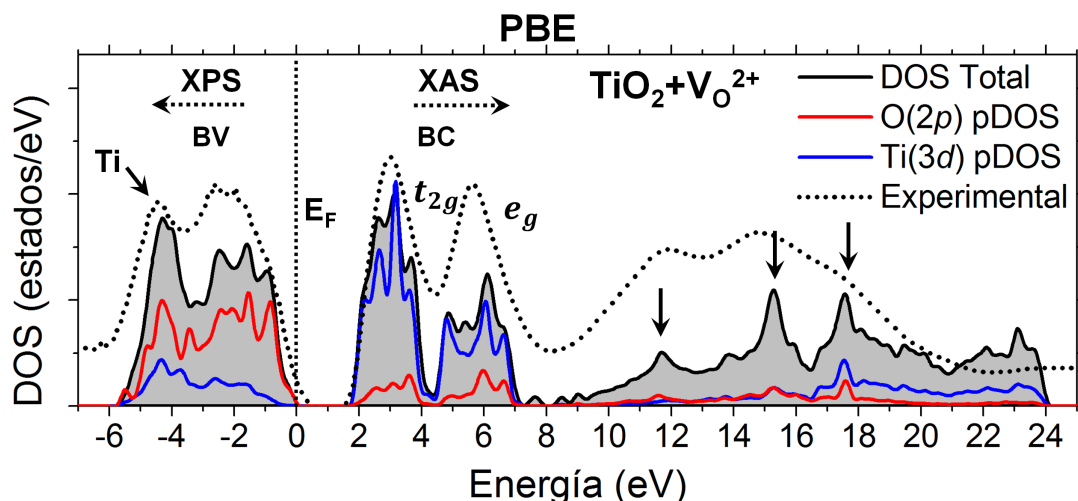


Figura 6.22: DOS total y pDOS correspondiente a los estados $O(2p)$ y $Ti(3d)$ para una supercelda $2 \times 2 \times 4$ de rutilo con un defecto de V_O^{2+} calculado a partir del funcional convencional PBE. Los espectros experimentales se corresponden con el espectro la BV (XPS) y el borde $O(1s)$ K (XAS) de muestras de TiO_2 -np(R).

presencia de un defecto de oxígeno. En la Figura 6.22 está representada la DOS total y la pDOS correspondiente a los estados $O(2p)$ y $Ti(3d)$ para una supercelda de rutilo con un defecto de oxígeno de tipo V_O^{2+} calculada aplicando el funcional PBE. También se han incluido los espectros de la BV y el borde $O(1s)$ K obtenidos experimentalmente (XPS, XAS) para la muestra de TiO_2 -np(R) con los ejes desplazados convenientemente para que se ajusten a la DOS. En la DOS calculada el E_F se encuentra localizado en 0 eV y coincidente con el borde de la BV. En general la DOS presenta características similares a las calculadas para el cristal de rutilo perfecto empleando una aproximación más “exacta” como la que se obtiene mediante el funcional híbrido HSE, a excepción del E_g (ver Figura 6.19), lo que confirma la idoneidad de emplear el funcional PBE para el cálculo de la DOS. De esta forma, la BV está dominada por estados $O(2p)$ y la BC está dominada por estados $Ti(3d)$. En este caso el mayor número de átomos incluidos en los cálculos (96 en total), unido a las pequeñas distorsiones de la red generadas tras retirar un átomo de oxígeno, da como resultado un mayor número de estados. De esta forma, se pueden distinguir con claridad algunas características de la BV experimental como la banda asociada los estados $Ti(3d)$ también identificada mediante XPS resonante (entre 4 y 5 eV por debajo del E_F marcada con una flecha en

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

la Figura 6.22). La BC calculada también se ajusta mejor a los resultados obtenidos mediante XAS. En este caso los tres máximos de la región de altas energías del borde de absorción $\text{O}(1s)$ K característicos de la fase rutilo se pueden observar con claridad en la DOS calculada, marcadas con flechas en la región entre 5 y 20 eV de la Figura 6.22. En la DOS calculada mediante PBE para el TiO_2 masivo no era posible distinguir estas contribuciones con tanta claridad (ver Figura 6.18 a)), aunque ya se podían intuir mediante el funcional híbrido HSE.

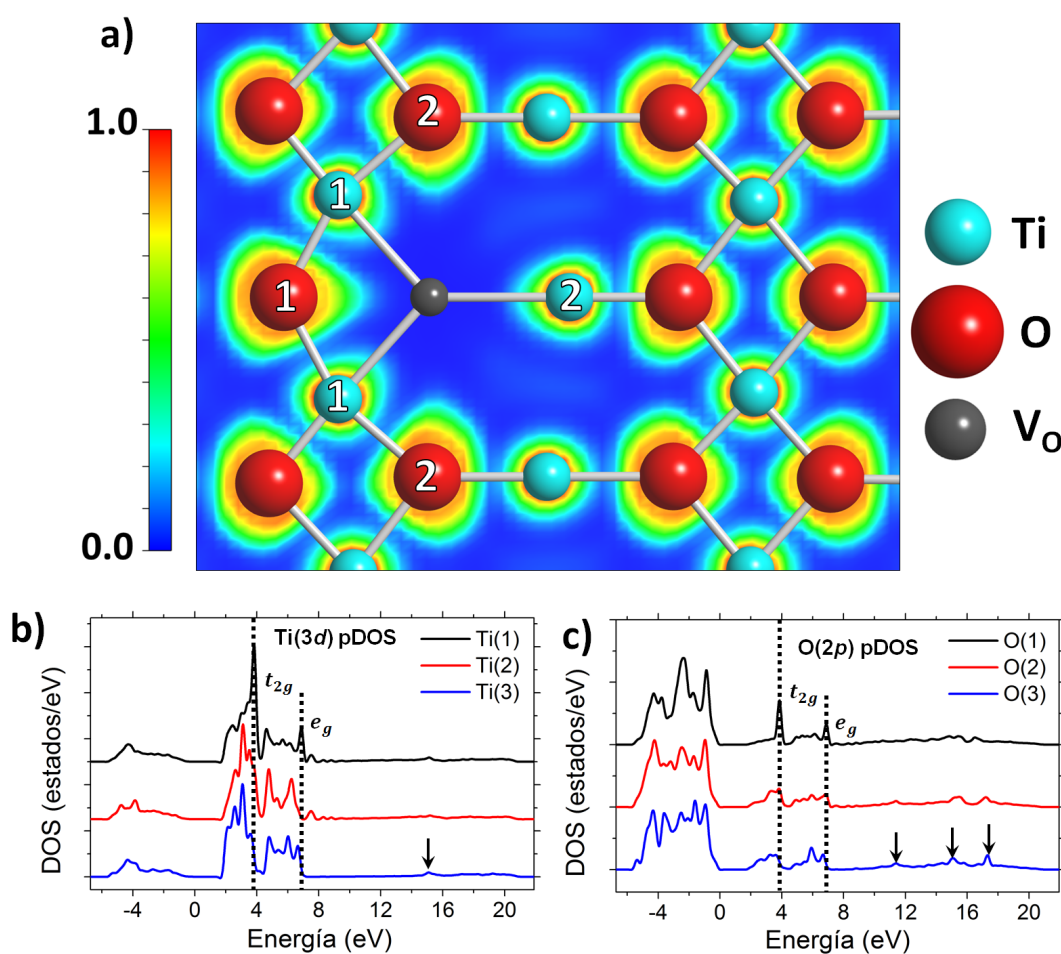


Figura 6.23: a) Diagrama de bolas sobre la sección del plano $(1\bar{1}0)$ de la ELF donde se han marcado los átomos de Ti y O más próximos a la V_O^{2+} ; pDOS de los estados b) $\text{Ti}(3d)$, y c) $\text{O}(2p)$ de los átomos que se encuentran cerca del defecto (1 y 2) y lejos (3).

Para estudiar en detalle la influencia del defecto de oxígeno en la DOS del TiO_2 se han observado las pDOS de los estados $\text{O}(2p)$ y $\text{Ti}(3d)$ para los átomos de Ti y O que

rodean al defecto de oxígeno. En la Figura 6.23 a) se ha representado el diagrama de bolas sobre la sección de la ELF correspondiente al plano $(1\bar{1}0)$ donde se han identificado con (1) y (2) los átomos de Ti y O que se encuentran más próximos a la V_O^{2+} . De entre ellos, los átomos (2) se encuentran ligeramente más alejados del defecto y presentan ligeras diferencias en la nube electrónica, como se puede apreciar a partir de la sección de la ELF. Los resultados se han comparado con las pDOS de los átomos de Ti y O que se encuentran más alejados del defecto de oxígeno (fuera del plano de la Figura 6.23 a)) identificados con el número (3). Las pDOS de los estados $Ti(3d)$ y $O(2p)$ de los átomos de Ti y O se encuentran representados en las Figuras 6.23 b) y c), respectivamente.

En la Figura 6.23 b) se pueden observar claras diferencias en los estados $Ti(3d)$ asociados a los átomos Ti(1) y Ti(2) si los comparamos con la correspondiente pDOS del átomo Ti(3). En particular se observa que los estados asociados a la banda t_{2g} de la BC, que se encuentra centrada en torno a 3 eV para Ti(3), tienden a localizar los estados electrónicos en energías que se aproximan a 4 eV para Ti(1), como se ha marcado con línea de puntos en la Figura 6.23 b), y en una posición intermedia de aproximadamente 3,5 eV para Ti(2). En la banda e_g , de mayor energía, se observan un estado localizado en torno a 5 eV y dos a mayores energías, en torno a 6 – 7 eV en Ti(3). Estos últimos estados electrónicos tienden a combinarse formando un nivel que se desplaza a mayores energías hasta alcanzar un valor próximo a 7 eV para Ti(1), incrementando ligeramente la anchura de la banda e_g .

Los estados $O(2p)$ siguen un comportamiento similar, como puede observarse en la Figura 6.23 c), donde se ha marcado la línea de puntos en torno al nivel donde se localizan los estados electrónicos de la banda t_{2g} en los átomos más próximos al defecto de oxígeno. En la Figura 6.23 c) se aprecia que los estados asociados a orbitales t_{2g} y e_g son más definidos para O(1). También se observa que los tres máximos que normalmente se encuentran a mayores energías (> 8 eV) se observan más definidos para O(3) mientras que no se aprecian para O(1), por lo que el entorno cristalino influye directamente en la localización de estos estados.

En el Apartado 6.4.2 se han analizado las componentes de la deconvolución de los espectros XAS en curvas de tipo Gauss-Lorentz del borde $O(1s)$ K dando como resultado el ejemplo de la Figura 6.24 a) para una muestra de TiO_2 -np(R). Las bandas t_{2g} y e_g se pueden descomponer en dos contribuciones separadas aproximadamente 1 eV, donde la contribución de mayor energía (sombreada en color naranja) posee menor

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

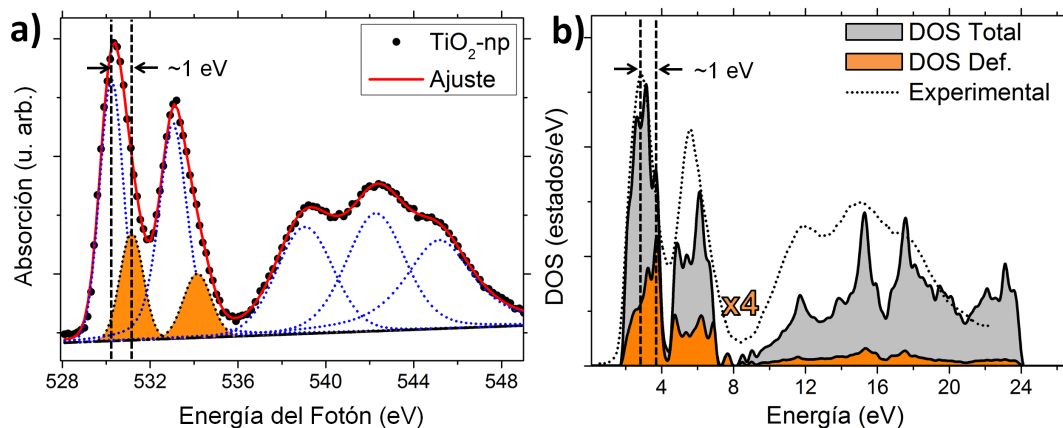


Figura 6.24: a) Espectro XAS del borde O(1s) K de TiO_2 -np y su correspondiente deconvolución en curvas Gauss-Lorentz. En color naranja se han marcado las bandas que se encuentran desplazadas 1 eV por encima de los estados t_{2g} y e_g ; b) Región de la BC de la DOS calculada para el defecto V_O^{2+} junto con el espectro experimental de referencia punteado. En color naranja está representada la contribución de los estados que envuelven a la V_O^{2+} ($\times 4$).

intensidad relativa. En la Figura 6.24 b) se ha representado la región de la DOS Total (sombreado en color gris), entre el borde de la BC y estados que se extienden hasta 22 eV aproximadamente (incluyendo V_O^{2+}). También se ha incluido la contribución (a la DOS) de los estados O(2p) y Ti(3d) calculados en todos los átomos que rodean la V_O^{2+} cuya pDOS se encuentra distorsionada por efecto de la V_O^{2+} . Para ello se han considerado los primeros y segundos vecinos próximos que rodean el defecto de oxígeno compuesto por los tres átomos de Ti en coordinación piramidal cuadrada y todos los átomos de O que forman las bases de las pirámides (11 átomos de O en total), de acuerdo a la representación poliédrica de la Figura 6.20 d). En la Figura 6.24 b) se puede observar que la DOS calculada para estos átomos que rodean el defecto (ampliado un factor $\times 4$ y sombreado en color naranja) incrementan el número de estados electrónicos en las regiones de mayor energía de las bandas t_{2g} y, en menor medida en la banda e_g , formando una figura similar a las bandas que se observan en la deconvolución G-L del espectro XAS experimental. Se puede observar que los estados que rodean la V_O^{2+} tienden a localizarse aproximadamente a 1 eV por encima de la banda de donde proceden.

6.5.1.3. Defectos de Cr en TiO₂

Finalmente se va estudiar mediante cálculos DFT el efecto del Cr en la red cristalina de rutilo del TiO₂ y se analizará su relación con los experimentos realizados para las microestructuras dopadas con Cr. Para realizar los cálculos DFT se ha empleado el funcional PBE con polarización de espín activada, debido al menor tiempo requerido para realizar los cálculos en comparación con HSE. En este caso, la polarización de espín es importante incluirla debido a que los iones de Cr con estados de oxidación 3+ y 4+ tienen orbitales *d* parcialmente ocupados. De esta forma nos aseguramos que se alcanzan los estados de mínima energía teniendo en cuenta otras variables como el momento magnético de los iones, que en los casos anteriores no fue necesario debido a la ausencia de espines “polarizables” en el sistema. El defecto se ha creado en una supercelda $2 \times 2 \times 4$ compuesta por 32 átomos de Ti y 64 átomos de O por medio de la sustitución de un átomo de Ti por un átomo de Cr (Cr_{Ti}) en las coordenadas fraccionarias (1/2, 1/2, 1/2). La presencia de un Cr sustitucional en esta supercelda da lugar a una relación catiónica de aproximadamente $1/(1 + 31) \approx 0,031$, próximo a la concentración medida experimentalmente en las microestructuras mediante EDS, de 2 – 3 % cat. de Cr como se ha analizado en el Apartado 5.2.3 del Capítulo 5. Como el estado de oxidación del titanio en una red perfecta de TiO₂ es Ti⁴⁺, la creación de un defecto de Cr sustitucional con carga neutra (Cr_{Ti}⁰) también dará lugar a un ion Cr⁴⁺, mientras que si añadimos un electrón al número de electrones total de la supercelda estaremos creando un ion Cr³⁺ o defecto Cr_{Ti}¹⁻. Ambos casos van a ser comparados con los resultados experimentales para analizar el modo en el que el Cr se incorpora en la red cristalina de TiO₂ (rutilo).

Después de la relajación iónica se ha observado que la simetría de los octaedros CrO₆ en TiO₂ es ligeramente distinta en comparación con los octaedros de TiO₆. Como se ha observado previamente, los octaedros TiO₆ en TiO₂ masivo poseen tanto distorsión trigonal como tetragonal. En la Tabla 6.5 están resumidos algunos parámetros calculados como la distancia interatómica Cr–O apical (*D*) y basal (*d*) de los octaedros CrO₆, la diferencia relativa y la carga efectiva de Bader. También se han incluido los parámetros calculados para octaedros TiO₆ que se encuentran lejos del defecto de Cr como referencia.

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

Tabla 6.5: Defecto de Cr en TiO₂ - Resultados de las distancias Cr–O y Ti–O apicales (D), basales (d), diferencia relativa $|D-d|/D$ y carga efectiva de Bader (Q_{Bader}) correspondiente al ion de Cr o Ti en el octaedro central CrO₆ o TiO₆ (alejado del defecto), respectivamente. Los cálculos se han realizado empleando el funcional convencional PBE para defectos puntuales Cr_{Ti}¹⁻ y Cr_{Ti}⁰.

	D (Å)	d (Å)	$ D-d /D$ (%)	Q_{Bader} (e)
Cr_{Ti}¹⁻				
CrO ₆	1,998	1,987	0,56	+1,75
TiO ₆	2,008	1,964	2,24	+2,23
Cr_{Ti}⁰				
CrO ₆	1,939	1,943	0,21	+1,93
TiO ₆	2,009	1,965	2,24	+2,24

A partir de estos resultados se puede observar que la diferencia relativa de los enlaces Cr–O apicales y basales ($|D-d|/D$) de los octaedros CrO₆, de 0,5 % para Cr_{Ti}¹⁻ y 0,2 % para Cr_{Ti}⁰, son menores que el 2,2 % observado en los octaedros de TiO₆ lejos del defecto de Cr. De esta forma, los octaedros CrO₆ en TiO₂ (rutilo) tienen menor distorsión tetragonal en comparación con los octaedros TiO₆ en el cristal perfecto. El electrón introducido en la supercelda tiende a localizarse en el defecto de Cr_{Ti}¹⁻ tal y como indican los resultados de la carga efectiva de Bader. Su carga, de +1,75 |e|, es menor que la calculada para el defecto de Cr neutro (+1,93 |e|) y para Ti (+2,23 |e|). El diferente número de electrones en la capa de valencia de los átomos de Cr puede ser la razón de los cambios en la distancia de los enlaces Cr–O, siendo ligeramente mayores para el defecto de Cr_{Ti}¹⁻.

En las Figuras 6.25 a) y b) se encuentran representados los valores de la carga efectiva de Bader de los átomos de titanio y oxígeno de la supercelda en función de la distancia al defecto de Cr_{Ti}¹⁻, respectivamente. En la Figura 6.25 a) se puede apreciar que el defecto de Cr no tiene una influencia muy significativa en la carga de los átomos de Ti. El valor de la carga efectiva en promedio, de +2,227 |e|, es ligeramente menor que la carga de efectiva en rutilo masivo (+2,235 |e|). En la Figura 6.25 b) se observa que sólo los átomos de O más próximos al defecto de Cr (en torno a 2 Å) tienen cargas significativamente menores que el resto de átomos de O en la supercelda. Dada la simetría que presentan los átomos de oxígeno en los octaedros CrO₆, las cargas

efectivas asociadas a los átomos del plano basal y apical se encuentran superpuestas en la Figura 6.25 a), de forma que cuatro átomos de oxígeno tienen carga de $-1,10$ |e| y dos $-1,08$ |e| que se corresponden con los oxígenos del octaedro CrO_6 en posición basal y apical, respectivamente, mientras que átomos más alejados (> 2 Å) tienen cargas ligeramente mayores (en valor absoluto) al valor de referencia para TiO_2 (rutilo) masivo (Tabla 6.4).

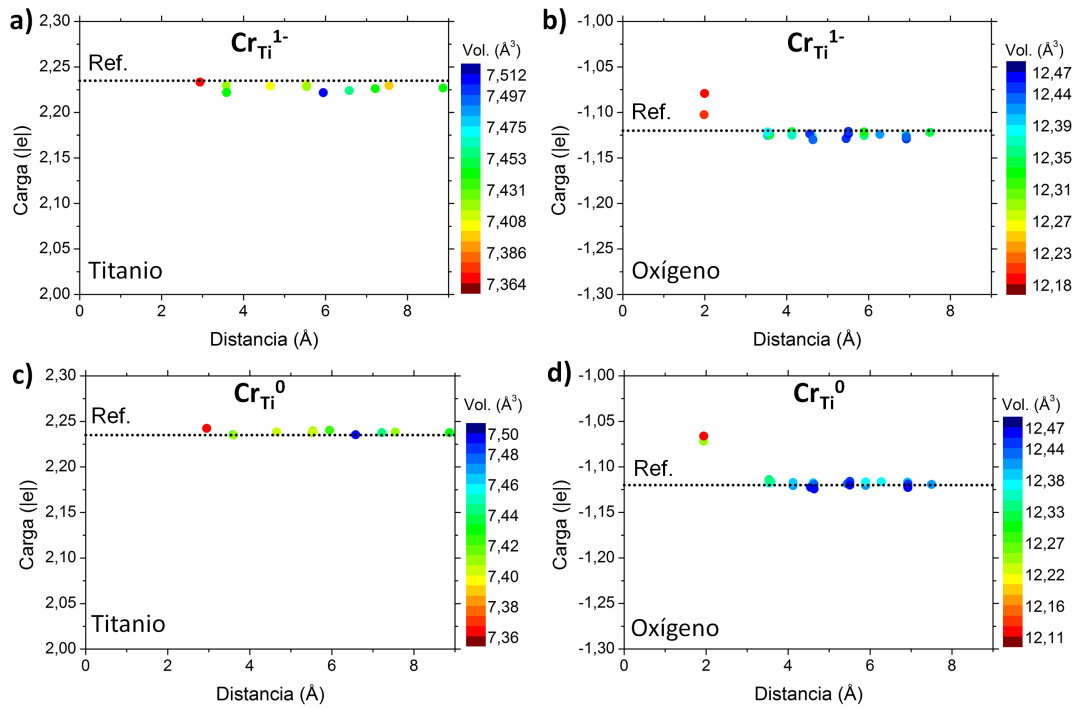


Figura 6.25: a) y b) Carga efectiva de Bader en función de la distancia (en Å) al defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ de los átomos de Ti y O, respectivamente; c) y d) Carga efectiva de Bader en función de la distancia (en Å) al defecto Cr_{Ti}^0 de átomos de Ti y O, respectivamente.

Analizando las cargas efectivas calculadas para el defecto de Cr_{Ti}^0 , en la Figura 6.25, se observa que los átomos de Ti (Figura 6.25 c)) tienen cargas efectivas prácticamente idénticas al valor de referencia. En cuanto a los átomos de O se observa que, al igual que ocurre con el defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$, sólo se encuentran alterados los átomos de O directamente enlazados con el átomo de Cr. En este caso la carga de los seis átomos que lo rodean tienen cargas similares, en torno a $-1,07$ |e|. El resto de átomos de O tienen valores en torno al valor de referencia.

A partir de las secciones de la ELF se puede observar que existen diferencias en la

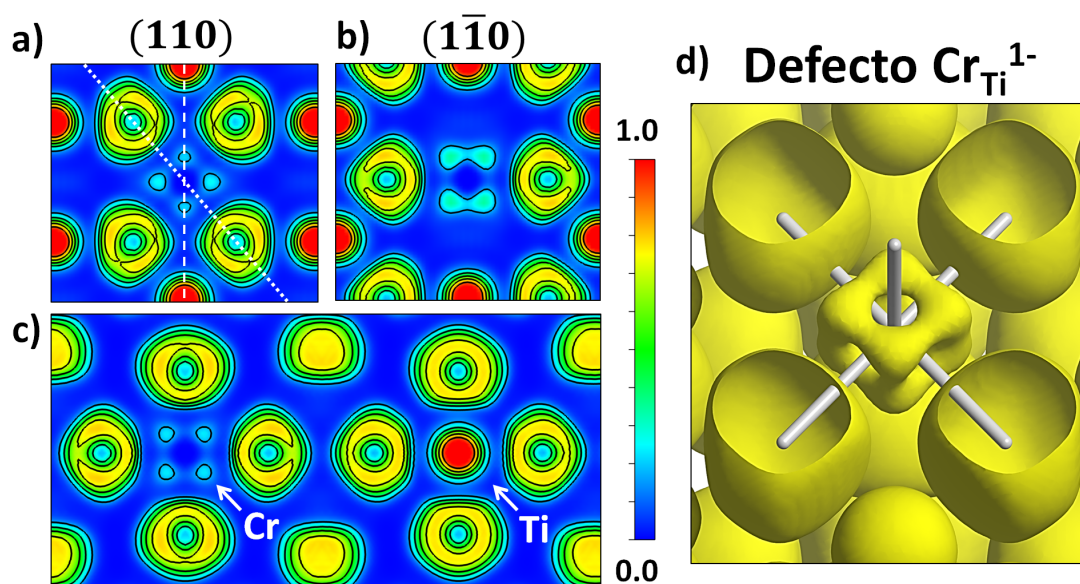


Figura 6.26: Secciones de la ELF para los planos a) (110), b) $(1\bar{1}0)$, y c) el plano apical, perpendicular a (110). La línea punteada en a) representa la intersección con el plano $(1\bar{1}0)$ y la línea discontinua representa la intersección con el plano apical; d) Ilosuperficie para un valor de la ELF = $0,15 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ para un defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$. Los enlaces Cr–O están representados por varillas.

distribución electrónica en función del estado de oxidación del Cr. En la Figura 6.26 a) y b) están representadas las secciones del plano basal (110) y el plano perpendicular equivalente $(1\bar{1}0)$ que pasa por los enlaces Cr–O apicales, indicado con una línea discontinua en a), donde el defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ se encuentra en el centro. La Figura 6.26 c) corresponde a la sección apical, que pasa por cuatro átomos de oxígeno de los octaedros CrO_6 y TiO_6 , dos de ellos correspondientes a los enlaces apicales y otros dos a los basales, indicado por la línea de puntos en a). En las Figuras 6.27 están representados los mismos planos referidos al defecto Cr_{Ti}^0 .

Se puede observar a partir de las Figuras 6.26 a) y 6.27 a) que la densidad electrónica en el plano basal (110) es menor en la región de los enlaces Cr–O, especialmente para el defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$. En ambos casos se observa que la distorsión trigonal que afecta al plano basal (110) de los octaedros CrO_6 hace que la localización de los electrones de valencia pierdan la simetría rotacional cuadrada C_4 en dicho plano y pase a ser de simetría C_2 (invariante ante una rotación de 180°). De esta forma la ELF es ligeramente mayor en las regiones donde el ángulo de los enlaces O–Cr–O es mayor de 90° . Sin

embargo, en los planos $(1\bar{1}0)$ la distribución electrónica es distinta dependiendo de si se trata de un defecto tipo $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ o Cr_{Ti}^0 . En el caso del defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ la sección de la ELF en el plano $(1\bar{1}0)$ sigue mostrando una menor densidad electrónica en la región de los enlaces Cr–O apicales, como se observa a partir de la Figura 6.26 b). Por el contrario, para el defecto de Cr_{Ti}^0 (Figuras 6.27 b)) se observa que la densidad electrónica es sensiblemente mayor en la dirección de los enlaces Cr–O.

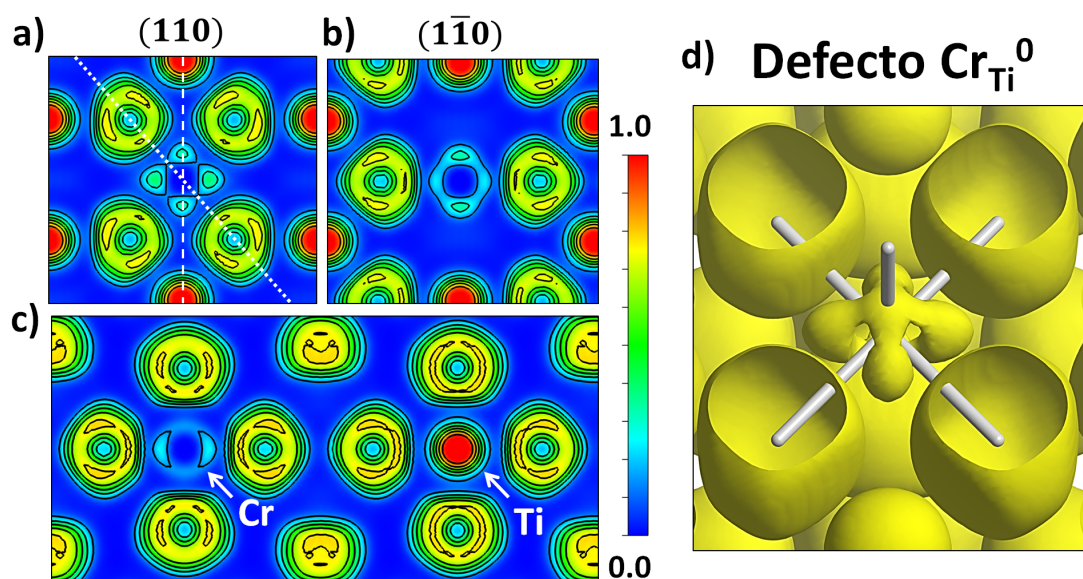


Figura 6.27: Secciones de la ELF para los planos a) (110) , b) $(1\bar{1}0)$, y c) el plano apical, perpendicular a (110) . La línea punteada en a) representa la intersección con el plano $(1\bar{1}0)$ y la línea discontinua representa la intersección con el plano apical; d) Isosuperficie para un valor de la ELF = $0,15 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ para un defecto de Cr_{Ti}^0 . Los enlaces Cr–O están representados por varillas.

En la sección apical de la Figura 6.26 c) se observa que la distribución electrónica en el defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ es similar a la observada para el plano basal (110) , con menor densidad de la región de los enlaces Cr–O. En este caso se aprecia que la distribución es más simétrica que en el plano (110) de la Figura 6.26 a) debido a que la diferencia en la distancia de los enlaces Cr–O de este plano es muy pequeña y el ángulo que forman los enlaces O–Cr–O es de 90° , por lo que las distorsiones de este plano son despreciables. En el plano apical con el de Cr_{Ti}^0 , representado en la Figura 6.27 c), se observa que a la densidad electrónica es ligeramente mayor tanto en la dirección de los enlaces Cr–O apicales como los basales.

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

En las Figuras 6.26 d) y 6.27 d) se encuentran representadas la función de localización electrónica para valores de la $\text{ELF} = 0,15 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ calculadas para los defectos de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ y Cr_{Ti}^0 respectivamente. A partir de las isosuperficies se puede observar cómo se distribuye la carga electrónica dentro del volumen encerrado por los octaedros CrO_6 . Se pueden observar que para ambos tipos de defecto los electrones tienden a localizarse fuera de la región que ocupan los enlaces Cr–O basales. El defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ de la Figura 6.26 d) también muestra que los enlaces apicales poseen baja densidad electrónica. Sin embargo, en la isosuperficie del defecto Cr_{Ti}^0 mostrada en la Figura 6.27 d) sí que se observan electrones localizados en la región de los enlaces apicales para este valor de la ELF. De esta forma, se puede observar que la nube electrónica que rodea al defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ tiene forma de cubo, y en el caso del defecto Cr_{Ti}^0 presenta una forma similar a la de un octaedro muy distorsionado. Estas diferencias pueden tener su origen en el diferente número de electrones de valencia asociados a cada tipo de defecto. Observando la carga efectiva calculada para cada defecto (Tabla 6.5) se puede comprobar que el defecto de Cr con carga neutra da lugar a una carga efectiva significativamente menor que en los iones de Ti. Esto puede indicar que el ion de Cr^{4+} asociado a este defecto (Cr_{Ti}^0) forma enlaces Cr–O con un carácter mucho más covalente que los iones de Ti^{4+} en TiO_2 . Por otro lado, la carga efectiva del defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ ($+1,75 |e|$) es menor que para Cr_{Ti}^0 ($+1,93 |e|$), lo que puede indicar que se trata de un ion de Cr^{3+} con gran carácter iónico.

En la Figura 6.28 a) está representada la DOS Total y pDOS para los estados $\text{O}(2p)$, $\text{Ti}(3d)$ y $\text{Cr}(3d)$ calculados para los defectos de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ y Cr_{Ti}^0 , donde s^+ y s^- indican las componentes con polarización de espín positiva y negativa de la DOS, respectivamente. El máximo de la BV (MBV) se ha desplazado a 0 eV para poder observar la diferencia en las posiciones de los niveles de Fermi, que se encuentran en $E_F = 0,95$ y $0,74$ eV para $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ y Cr_{Ti}^0 respectivamente. Se puede observar que en ambos casos los estados que se forman dentro del E_g del TiO_2 son principalmente originados por orbitales de naturaleza $\text{Cr}(3d)$. En el caso del defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ (parte superior de la Figura 6.28 a)) los estados ocupados se encuentran localizados formando niveles con polarización de espín s^+ a $0,2$ eV por debajo del E_F , mientras que la DOS calculada para Cr_{Ti}^0 (parte inferior de la Figura 6.28 a)) presenta una estructura de defectos más compleja compuesta por estados $\text{Cr}(3d)$ que se encuentran parcialmente vacíos formando niveles tanto ocupados como desocupados dentro del E_g del TiO_2 .

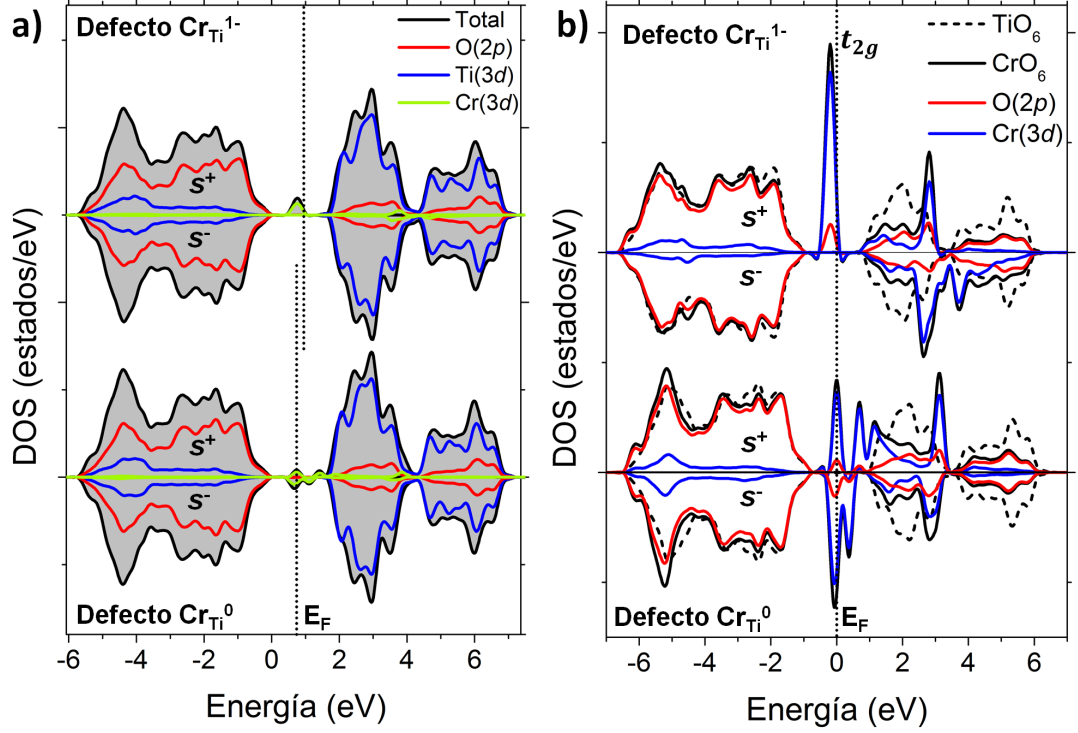


Figura 6.28: a) DOS total y pDOS con polarización de espín (s^+ , s^-) correspondiente a los estados O(2p), Ti(3d) y Cr(3d), y b) Contribuciones a la DOS de los octaedros de CrO₆. La parte superior de las figuras corresponde al defecto Cr_{Ti}¹⁻ y la inferior al defecto Cr_{Ti}⁰. La línea discontinua indica la posición del nivel de Fermi (E_F).

En la Figura 6.28 b) se puede observar con mayor detalle la contribución a la DOS de los octaedros CrO₆ y TiO₆ para cada tipo de defecto de Cr. En este caso se ha situado el origen de energías en el E_F . Analizando las contribuciones del octaedro de CrO₆ con el defecto de Cr_{Ti}¹⁻ (parte superior) se puede observar que las contribuciones a la BV son muy similares a la BV calculada para octaedros de TiO₆, representada con una línea discontinua. Dentro del intervalo de energías prohibidas se observa que los orbitales O(2p) se encuentran hibridados con los estados t_{2g} asociados a los orbitales Cr(3d). En la BC se observan contribuciones que se encuentran parcialmente solapadas con las bandas t_{2g} del Ti. Las contribuciones a la DOS asociadas al defecto Cr_{Ti}⁰, representadas en la parte inferior de la Figura 6.28 b), presentan mayor diferencia en la región de la BV, principalmente debido a la influencia de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ del Cr formando niveles con componentes s^+ y s^- en torno a 5 eV por debajo del

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

nivel de Fermi con mayor DOS que en los octaedros TiO_6 (línea discontinua). Esta región también tiene contribuciones características del Ti, por lo que podría existir cierto grado de hibridación de $\text{Cr}(3d)-\text{Ti}(3d)$. Los estados de defectos asociados al Cr dentro del E_g también se encuentran parcialmente hibridados con orbitales $\text{O}(2p)$.

6.5.1.4. Defecto combinado: $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$

Previamente se ha mencionado que un defecto de Cr_{Ti}^0 dentro de una supercelda de TiO_2 da lugar a un ion Cr^{4+} , y añadiendo un electrón a la red, la carga en exceso tiende a formar parte de los estados de valencia del defecto de Cr reduciendo su estado de oxidación a Cr^{3+} (defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$). En este Apartado se va a estudiar la formación de defectos de Cr^{3+} mediante la captación de electrones procedentes de una vacante de oxígeno neutra. Para ello, en una supercelda de rutilo $2 \times 2 \times 4$ similar a la empleada anteriormente, se han creado dos defectos de Cr sustitucionales en las proximidades de una V_O^0 , de esta forma $2\text{Cr}_{\text{Ti}}^0 + \text{V}_\text{O}^0 \rightarrow 2\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-} + \text{V}_\text{O}^{2+}$.

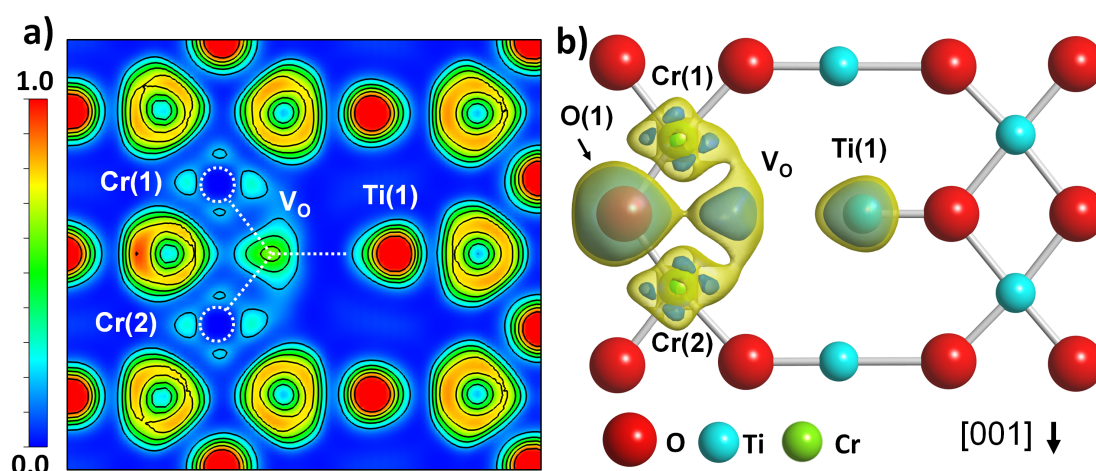


Figura 6.29: a) Sección de la ELF para el plano $(1\bar{1}0)$ donde se encuentra el defecto combinado $2\text{Cr}_{\text{Ti}}^0 + \text{V}_\text{O}^0$. Los círculos y líneas punteadas representan la posición de los átomos de Cr y los enlaces rotos, respectivamente; b) Isosuperficies para valores de la ELF de $0,11 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (en color amarillo) y $0,21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (azul) en torno a los átomos de Cr, Ti y O más cercanos al defecto de oxígeno V_O^0 .

En la Figura 6.29 a) se muestran la sección del plano $(1\bar{1}0)$ de la figura ELF calculada para el defecto combinado $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$. Se puede observar que tras la relajación iónica, los electrones cedidos por el O retirado se localizan en la región comprendida entre los

enlaces Cr–O y Ti–O rotos, indicados con líneas de puntos en la Figura 6.29 a). Como se ha visto anteriormente (Figura 6.20 a) y b)), la carga electrónica del átomo de O más próximo a la V_O^{2+} se distorsiona aproximándose al defecto de oxígeno tras la relajación iónica, lo que se puede entender como una atracción de tipo Coulombiano entre un ion de carga negativa O^{2-} y un hueco de tipo V_O^{2+} . En este caso se observa que la densidad de carga del átomo de O ligado a los dos átomos de Cr (que identificaremos como O(1)) tiende alejarse de la V_O^0 localizando su mayor densidad en el lado opuesto, mientras que el núcleo, por el contrario, se aproxima ligeramente. También se observa que la densidad de carga que rodea a los átomos de Cr en este plano es menor en la dirección de los enlaces Cr–O ligados. Estas distribuciones de carga son similares a la observada para el ion de Cr^{3+} (Figura 6.26), aunque presenta distorsiones que pueden ser producto de la relajación iónica.

A partir de las isosuperficies de la ELF representadas en la Figura 6.29 b) para valores de la ELF de $0,11 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (amarillo) y $0,21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (azul), se observa que los electrones de la V_O^0 se encuentran parcialmente ligados con los defectos de Cr y, en menor medida, con el átomo de O compartido. Esto puede indicar que poseen cierto grado de hibridación entre estados electrónicos. También se observa que la geometría de la isosuperficie alrededor de los átomos de Cr es característica para Cr^{3+} (defecto Cr_{Ti}^{1-} en la Figura 6.26 d)), que a diferencia de Cr^{4+} (defecto Cr_{Ti}^0 en la Figura 6.27 d)) las regiones de los enlaces Cr–O apicales apenas presentan carga localizada ($ELF \sim 0$).

Los resultados de la carga efectiva de Bader indican que los átomos de Cr han cedido, cada uno, un total de $+1,71 |e|$. Este valor es ligeramente menor que el observado para el defecto de Cr_{Ti}^{1-} , de $+1,75 |e|$, aunque claramente más cercano que en el caso del defecto Cr_{Ti}^0 , de $+1,93 |e|$ (Tabla 6.5). En las Figuras 6.30 a) y b) se puede observar que la dispersión en el valor de las cargas efectivas de los átomos de Ti y O son relativamente pequeñas si lo comparamos con las cargas asociadas a la V_O^{2+} en la Figura 6.21. Sólo los átomos más cercanos al defecto de oxígeno V_O^0 ($< 2,5 \text{ \AA}$) presentan cargas sensiblemente diferentes al resto. De esta forma el átomo de Ti(1) (indicado en la Figura 6.29) presenta una carga efectiva de $+2,15 |e|$, similar a la obtenida para el átomo de Ti en la misma posición en la V_O^{2+} ($+2,15 |e|$).

La DOS total y pDOS de los estados $O(2p)$, $Ti(3d)$ y $Cr(3d)$ calculada para el defecto combinado $2Cr_{Ti}^0 + V_O^0$ se encuentra representada en la Figura 6.30 c). En general se observa una DOS muy similar a las calculada para el defecto de Cr_{Ti}^{1-} asociado al ion

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

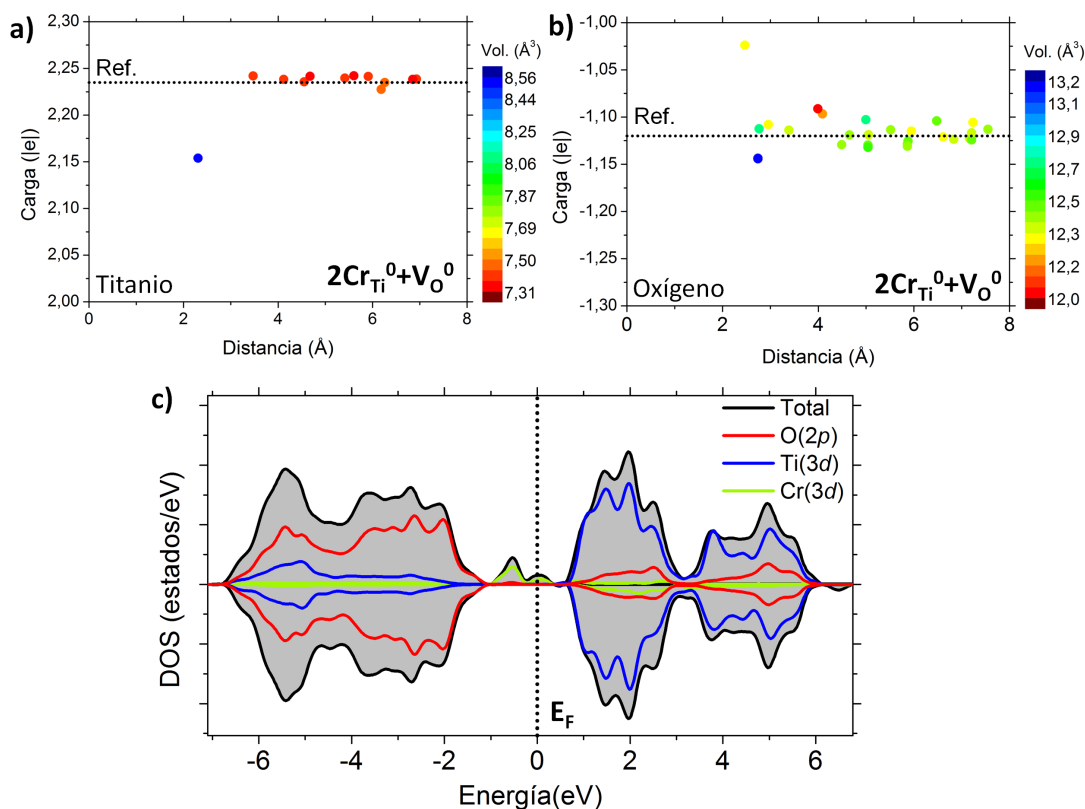


Figura 6.30: Carga efectiva de Bader para el defecto combinado $2\text{Cr}_{\text{Ti}}^0 + \text{V}_{\text{O}}^0$ en función de la distancia (en Å) al defecto de Cr_{Ti}^0 de los átomos de a) titanio y b) oxígeno; c) DOS total y pDOS con polarización de espín (s^+ , s^-) correspondiente a los estados $\text{O}(2p)$, $\text{Ti}(3d)$ y $\text{Cr}(3d)$ calculado para el defecto combinado $2\text{Cr}_{\text{Ti}}^0 + \text{V}_{\text{O}}^0$.

Cr^{3+} (parte superior de Figura 6.28 a)), caracterizado principalmente por un nivel de defectos dentro del intervalo de energías prohibidas con polarización de espín s^+ . Sin embargo, también se observan estados parcialmente ocupados que separan la MBV del E_F desde aproximadamente 0,9 eV, para $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ hasta 1,1 eV para el defecto combinado. Más significativa es la localización del nivel de defectos asociado al Cr en el defecto combinado si lo comparamos con el defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$, desplazándose desde 0,19 eV (por debajo de E_F) hasta 0,53 eV.

6.6. Discusión

• Estudio DFT de defectos puntuales en TiO_2 y comparación con resultados experimentales

Los métodos de simulación DFT habitualmente se emplean para explicar o para predecir comportamientos físicos. Para dar más peso a las investigaciones, es de gran importancia que tanto los métodos experimentales como las simulaciones teóricas se presenten y comparen a la vez. Sin embargo, en la literatura habitualmente se encuentran multitud de estudios teóricos que toman prestados los resultados experimentales realizados por otros grupos para discutir los resultados de las simulaciones, de la misma forma que muchos trabajos puramente experimentales se apoyan en estudios teóricos para dar explicación a los fenómenos observados. En el caso del TiO_2 , en la literatura se pueden encontrar una gran multitud de estudios puramente teóricos centrados en la simulación de defectos puntuales como las vacantes de oxígeno [188, 264, 265], efecto de dopantes [9, 215, 266] o defectos combinados [9, 156]. En el caso de los defectos de Cr en TiO_2 , se pueden encontrar estudios teóricos y experimentales recientes, como el realizado por Da Pieve *et al.* [9], donde explica el origen de las propiedades ferromagnéticas mediante cálculos DFT, o el realizado por Parks Cheney *et al.* [267], donde explican el origen de la reducción del E_g del TiO_2 mediante técnicas de espectroscopía XAS y XPS, sin apoyo experimental o teórico, respectivamente. Sólo existen algunos estudios, como el realizado por Kim *et al.* [268], donde unifican la discusión de los resultados de experimentos y teoría para explicar el efecto del estado de oxidación del Cr en las propiedades magnéticas del TiO_2 dopado con Cr, empleando barras de TiO_2 dopadas con Cr por un método de sinterizado en atmósfera controlada. Sin embargo, en su estudio no aporta información sobre el Cr incorporado u homogeneidad en la fase cristalina. De esta forma, en general resulta complicado combinar los resultados experimentales y teóricos debido a la dificultad que presenta encontrar un material apropiado para su estudio. En nuestro caso hemos obtenido estructuras monocristalinas de TiO_2 dopado con Cr que sirven de modelo para simulaciones DFT como las realizadas en este Capítulo. De esta forma se podrán comparar los resultados teóricos de la DOS con los resultados obtenidos con XPS y XAS.

Uno de los defectos más abundantes en TiO_2 son las vacantes de oxígeno. De entre los distintos tipos de V_O , las V_O^{2+} son las más estables energéticamente [188]. Además,

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

es probable que durante el dopado sean generados de forma natural para compensar el defecto de carga generado por la incorporación sustitucional del ion más estable del Cr, cuyo estado de oxidación es Cr³⁺. Por medio de cálculos DFT se ha podido determinar la influencia de la presencia de V_O en la BC, generando estados localizados a 1 eV por encima de los estados Ti(*t*_{2g}) y Ti(*e*_g). Esto se ha podido confirmar a través de la deconvolución de los espectros XAS del bode O(1s) K gracias a la hibridación de los orbitales Ti(3d)–O(2p) como se ha comprobado a partir del análisis de la DOS. Las transiciones electrónicas O(1s)→O(2p) generan un espectro cuya forma presenta características similares a la BC calculada. Mediante la deconvolución de estos espectros se ha observado que también se pueden encontrar bandas a 1 eV por encima de los estados asociados a los niveles *t*_{2g} y *e*_g, por lo que estas bandas pueden dar información sobre la presencia de distorsiones de la red provocadas por este tipo de defectos de oxígeno en la red del TiO₂ (rutilo).

Es probable que la incorporación de Cr genere distorsiones en la red en forma de tensiones y relajaciones de enlaces Ti–O influyendo en la simetría de coordinación de los octaedros TiO₆. Esto se puede observar a partir de los ajustes realizados para los bordes Ti(2p) L₃ donde la distorsión tetragonal ($|\delta_1|$), asociada a la separación de las bandas $E_D - E_C$ disminuye en las muestras dopadas con Cr. También se ha observado cierta correlación en el parámetro $10Dq$ calculado a partir de los bordes de absorción Ti(2p) L_{2,3} ($E_D - E_{A+B}$) y O(1s) K ($E_B - E_A$), dando valores comprendidos entre 2,5 y 2,8 eV. Pese a que el cálculo del $10Dq$ mediante O(1s) K es ligeramente menor, las tendencias observadas son similares a las obtenidas mediante Ti(2p) L_{2,3}, con valores que concuerdan con los obtenidos experimentalmente por otros autores [167, 169, 174].

Analizando las coordenadas atómicas de los átomos de Ti y O que rodean al defecto Cr_{Ti}¹⁻, se puede observar que la distorsión tetragonal de algunos de los octaedros TiO₆ se ha reducido. En la Figura 6.31 está representado el diagrama de poliedros del plano (110), donde cuatro octaedros de TiO₆ (en azul), marcados con cuadrados punteados, presentan distorsiones que implican una reducción de la distorsión tetragonal debido a la incorporación de un ion de Cr³⁺. De esta forma, las distancias interatómicas Ti–O basales calculadas son de 1,967 Å y las apicales de $D = 2,000$ Å, sin alteraciones significativas, en promedio, en el resto de octaedros. La diferencia relativa en este caso es de $|D - d|/D = 1,5\%$, siendo menor que el 2,4 % que se obtiene en los octaedros de TiO₆ en la red de TiO₂ (rutilo) perfecta. De esta forma, las distorsiones tetragonales y

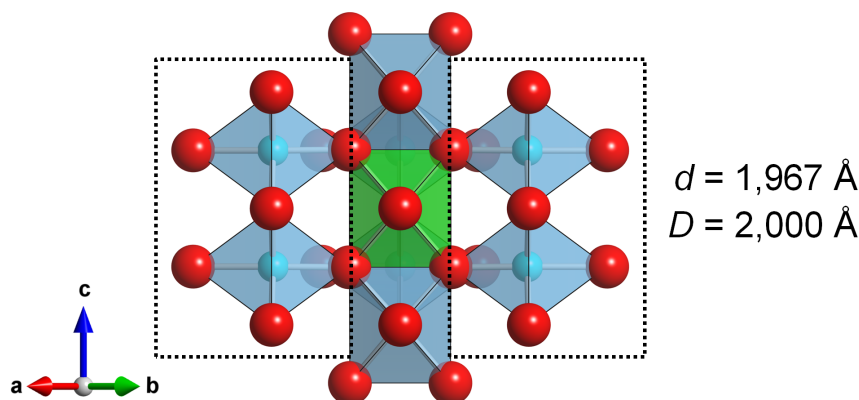


Figura 6.31: Octaedros TiO_6 (azul) alrededor de un octaedro CrO_6 (verde) en un plano (110). Los enlaces apicales (D) y basales (d) indicados corresponden a los octaedros marcados con cuadrados punteados.

el campo cristalino del Ti podrían reducirse en presencia de iones de Cr sustitucionales, de acuerdo a nuestros resultados de XAS. Sin embargo, en compuestos de TiO_2 con alta deficiencia de oxígeno, también se observa una menor definición en la banda asociada a los orbitales e_g del borde Ti L_3 , por lo que tampoco se puede descartar la influencia de las V_O y defectos Ti^{3+} en el campo cristalino del Ti [167].

En el estudio de CL y PL se observó la influencia de los defectos del Cr en la banda asociada a defectos Ti^{3+} en 1,52 eV, reduciendo su intensidad relativa a medida que se incrementa el contenido en Cr que, en nuestro caso, se puede explicar como una sustitución de iones de Ti^{3+} por iones de Cr^{3+} . Los análisis XPS de la BV muestran que el nivel de defectos dentro del E_g del TiO_2 , asociado a Ti^{3+} , habitualmente se observa como una banda a 0,8 eV por debajo del E_F , como así revelan los resultados de XPS resonante en $\text{TiO}_2\text{-np(R)}$. Este nivel de defectos se puede simular mediante cálculos DFT creando una vacante de oxígeno neutra (V_O^0) en la red cristalina de rutilo con resultados que se ajustan bastante bien a los experimentos XPS, como en los estudios realizados por Janotti *et al.* [188] mediante los funcionales PBE y HSE y Park *et al.* [264] aplicando la aproximación LDA+ U . El nivel de defectos de la V_O^0 está inicialmente ocupado por dos electrones procedentes de estado O(2p), que tras las relajación iónica crean un estado híbrido con los orbitales Ti(3d) de los átomos de Ti más próximos reduciéndolos a Ti^{3+} [188, 264]. Sin embargo, en los resultados de XPS resonante de la BV de las muestras dopadas con Cr no se observa este nivel de defectos asociado a

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

Ti^{3+} . Por lo tanto, experimentalmente se observa que la incorporación de Cr influye en el nivel de defectos asociado a Ti^{3+} , como también se desprende a partir del análisis de la CL.

El estudio DFT del defecto combinado propuesto ($2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$) revela que las V_O^0 próximas a dos defectos de Cr_{Ti}^0 crean un estado híbrido con los orbitales $3d$ del Cr dando lugar a un estado con polarización de espín s^+ . Comparando los resultados teóricos con los experimentos de XPS resonante de la BV comprobamos que se ajustan bastante bien, como se puede apreciar en la Figura 6.32 a). Esto significa que los átomos de Cr tienden a atrapar electrones procedentes de vacantes de oxígeno para alcanzar su estado de oxidación más estable (Cr^{3+}) influyendo así en el contenido de iones de Ti^{3+} , disminuyendo sus emisiones características (1,52 eV), como se observa en a partir de los estudios de CL. Los resultados de la carga efectiva de Bader en función de la distancia y la ELF también confirman que la carga se encuentra localizada en la región de la V_O . En la Figura 6.32 a) la separación entre el máximo de los estados $\text{Ti}(3d)$ y $\text{Cr}(3d)$ calculado mediante PBE es de aproximadamente 4,6 eV mientras que la diferencia entre los máximos de resonancia XPS para Ti y Cr da un valor de 4,3 eV. La principal diferencia entre el resultado experimental y el calculado mediante PBE es la localización del E_F , estando mucho más separado de la BV en los experimentos. Los resultados de la DOS calculada para el defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{-1}$ indican que el E_F se encuentra aún más cerca del MBV. De esta forma, en el defecto combinado son los estados parcialmente vacíos que se observan próximos a E_F los que incrementan la separación con la BV. Por lo tanto también se debe tener en cuenta la influencia de las V_O al considerar los defectos de Cr en TiO_2 . Tampoco se puede descartar la coexistencia con defectos aislados de V_O^{1+} o V_O^0 para explicar la separación relativamente grande que existe entre los estados $\text{Cr}(3d)$ y el E_F en los experimentos XPS.

Mediante el estudio DFT de los defectos Cr_{Ti}^0 y $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ se ha observado que ambos defectos dan lugar a octaedros CrO_6 sin apenas distorsión tetragonal, comparado con los octaedros de TiO_2 masivo, por lo que la simetría es prácticamente octaédrica (O_h). Como se ha mencionado previamente, el defecto combinado da lugar a un ion Cr^{3+} con una DOS muy semejante a la correspondiente al defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ manteniendo relación con los resultados experimentales de la BV. El análisis de la ELF del defecto de $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ indica que la densidad de carga es menor en la región de los enlaces Cr–O, por lo que los electrones de la capa de valencia tienden a localizarse en los orbitales $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ y

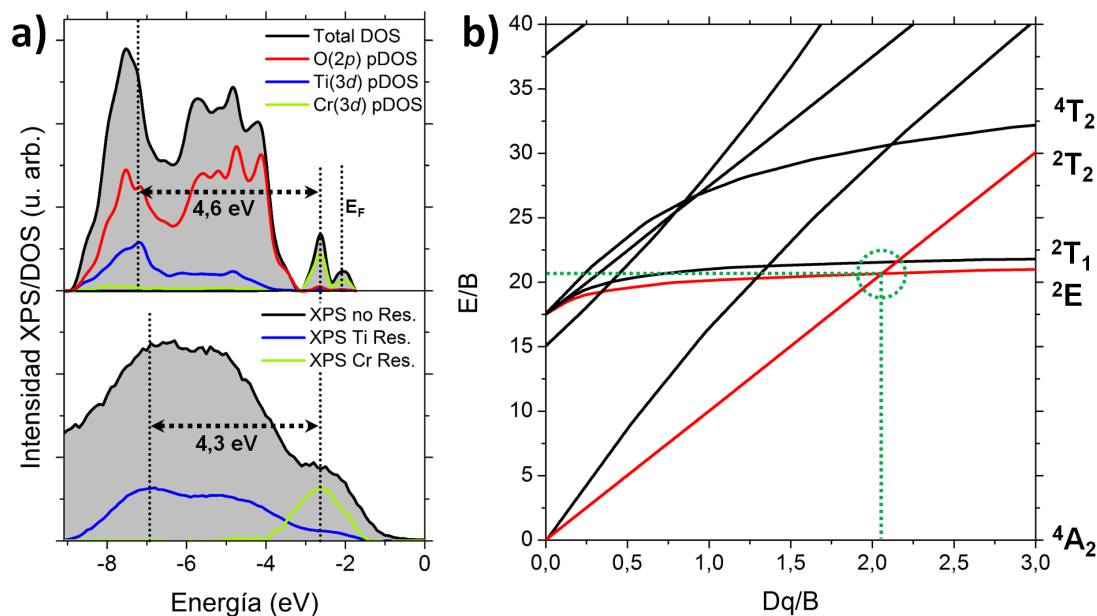


Figura 6.32: a) Comparación de la BV calculada mediante PBE (parte superior) con los espectros XPS obtenidos fuera de resonancia ($E_\nu = 450$ eV) y en resonancia para el Ti ($E_\nu = 457,2$ eV) y Cr ($E_\nu = 577,5$ eV); b) Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^3 (Cr^{3+}), reproducido a partir de [269].

$3d_{zx}$ (ver Figura 3.14 del Capítulo 3). Esto sugiere que en el estado fundamental los electrones ocupan los tres niveles t_{2g} con espines paralelos, lo que implica una configuración electrónica característica $3t_{2g}e_g^0$ de Cr^{3+} en presencia de un campo cristalino. En el defecto combinado $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$ la distribución electrónica presenta características similares con distorsiones producto de la relajación iónica por la proximidad con el defecto de oxígeno.

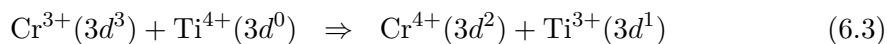
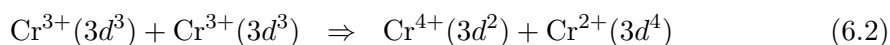
Midiendo el espectro de CL de las microestructuras dopadas con Cr a temperaturas por debajo de 120 K se ha observado que aparece una emisión muy definida en 1,79 eV. Esta emisión es característica de la transición intraiónica ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ asociada a iones de Cr^{3+} en simetría octaédrica (O_h) conocidas como líneas *R* [92, 141, 153] confirmando así que en nuestro caso los iones de Cr^{3+} se encuentran incorporados en la red de TiO_2 en posiciones octaédricas y son ópticamente activos. De esta forma, es probable que los electrones procedentes de las vacantes de oxígeno neutras (V_O^0) sean atrapados por iones de Cr para mantener la neutralidad de carga, adquiriendo los estados de oxidación más estables (Cr^{3+} y V_O^{2+} [264]).

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO₂ dopadas con Cr

La energía de la transición ${}^2E-{}^4A_2$ nos puede dar un valor aproximado del campo cristalino (Dq) de Cr^{3+} a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano para una configuración d^3 [269], como el de la Figura 6.32 b). El estudio realizado por Urusov y Taran [185] sobre la relación entre el parámetro Dq y la distancia interatómica Cr–O (d_{Cr-O}) en una variedad de complejos con iones Cr^{3+} indica que el desdoblamiento debido al campo cristalino tiene una relación de tipo $10Dq \propto d_{Cr-O}^{-5}$, por lo que es muy sensible a la variación de la distancia interatómica. De esta forma, podemos pensar que reduciendo la temperatura también se van a reducir los efectos de la expansión térmica de la red reduciendo la distancia interatómica Cr–O en TiO₂. De acuerdo al estudio de Urusov y Taran [185] el campo cristalino de los iones de Cr^{3+} debe incrementarse al bajar la temperatura. A partir del diagrama de Tanabe-Sugano [269] para configuración d^3 (Figura 6.32 b)) se observa que el límite para que la transición ${}^2E-{}^4A_2$ sea la transición de menor energía, corresponde a un valor de la relación Dq/B que debe encontrarse por encima de la intersección entre las ramas 2E y 2T_2 , marcadas en color rojo en la Figura 6.32 b). Por lo que si nos encontramos en torno a estos valores es probable que no veamos la transición a temperatura ambiente por un campo cristalino Dq insuficiente debido a la expansión térmica. La intersección de las ramas 2E y 2T_2 ocurre para un valor de $Dq/B = 2,1$ y $E/B = 20,7$, donde B es conocido como el parámetro B de Racah y E es la energía de la transición ${}^2E-{}^4A$ medida experimentalmente, cuyo valor es prácticamente constante para una gran variedad de valores de Dq . A partir de los espectros de CL se sabe que a temperaturas menores a 120 K la transición ${}^2E-{}^4A$ es de $E = 1,79$ eV, lo que da un valor de $B = 0,087$ eV. Esto implica que el valor mínimo que puede adquirir el campo cristalino para observar las líneas R es de aproximadamente $Dq = 0,18$ eV y por consiguiente, el desdoblamiento debido al campo cristalino del Cr en TiO₂ podría encontrarse en torno a $10Dq = 1,8$ eV. A partir de las curvas de Urusov y Taran también podemos estimar el valor del parámetro $10Dq$ introduciendo las distancias interatómicas Cr–O calculadas mediante PBE aplicando un factor de corrección de 0,99, obtenido de la relación de los parámetros de red para TiO₂ masivo calculados mediante HSE y PBE. De esta forma, se obtiene un valor del parámetro $10Dq$ que oscila entre 2,05 – 2,12 eV, por lo que según el diagrama de Tanabe-Sugano debería ser posible observar las líneas R , al menos, a baja T. Sin embargo, en los espectros de CL y PL (con láser UV) medidos a temperatura ambiente no

presentan la transición ${}^2E-{}^4A_2$ por lo que es probable que exista una fuerte interacción con los fonones de la red.

La incorporación de iones Cr^{3+} en posiciones octaédricas en la red de rutilo también se podía deducir a partir de la semejanza entre los espectros XAS del borde Cr $L_{2,3}$ obtenidos en una muestra de Cr_2O_3 de referencia y las muestras de TiO_2 dopadas con Cr (Apartado 3.3.2.2 del Capítulo 3). Sin embargo, a partir de los espectros XAS del borde Cr $L_{2,3}$ resulta muy difícil obtener más información aparte del estado de oxidación y una aproximación del tipo de coordinación de los iones de Cr. Además, la transferencia de carga entre iones de la red (metal–ligando, ligando–metal o metal–metal) se dan con frecuencia en óxidos de metales de transición [270] y puede tener un papel importante en la forma de los espectros XAS [113]. Como los oxígenos (ligando) de la red se encuentran coordinados simultáneamente con átomos de Cr y Ti, se podría considerar una posible transferencia de carga entre dos iones de Cr^{3+} y entre un ion de Cr^{3+} y Ti^{4+} según:



En el espectro XPS de los microtubos dopados con Cr se observa que el contenido de iones Ti^{3+} en superficie es inusualmente alto, pese a que los resultados de la caracterización estructural realizada en el Apartado 5.2.3 del Capítulo 5 indican que la estructura cristalina se corresponde con la fase rutilo del TiO_2 . En un principio puede explicarse como una reducción superficial inducida por la baja conductividad que se espera que tengan las muestras de TiO_2 dopadas con Cr [249], lo que da lugar a efectos de carga que, como se observó para Cr05 y Cr10 en el Capítulo 3, dificultaron la adquisición de espectros XPS estables a lo largo del tiempo de medida. La baja concentración de Cr (hasta un 3% cat. de Cr) y el hecho de que las líneas XPS de los estados Cr(3s) y Cr(3p) solapen parcialmente con los satélites de transferencia de carga de las líneas XPS de los estados Ti(3s) y Ti(3p) [165], también dificulta su identificación mediante los espectros XPS. Sin embargo, la alta concentración de Ti^{3+} podría deberse a una transferencia de carga de tipo $\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{e^-} \text{Ti}^{4+}$ como el propuesto en la Ecuación 6.3, sin evidencias experimentales (XPS, XAS o CL) de presencia de Cr^{2+} asociada a una transferencia de carga del tipo de la Ecuación 6.2.

6.7. Conclusiones

La morfología de las microestructuras estudiadas, cuyas caras laterales son de la familia de planos $\{110\}$, ha permitido estudiar en detalle la influencia del Cr en los modos vibracionales del TiO₂ mediante la técnica de espectroscopía Raman polarizada. Los modos más sensibles a la presencia de dopante se encuentran en las regiones de baja energía ($\sim 110 \text{ cm}^{-1}$) y alta energía ($\sim 826 \text{ cm}^{-1}$) donde se encuentran los modos B_{1g} y B_{2g}, respectivamente, cuyos comportamientos con el ángulo de polarización no siguen las reglas de selección Raman, en particular para el modo B_{2g} (826 cm^{-1}), que no llega a desaparecer en simetría -Y(ZZ)Y ($\delta = 90^\circ$). Su posición se desplaza hacia 810 cm^{-1} . Estas observaciones sugieren que la incorporación de Cr, y dopantes en general, pueden permitir la activación de modos Raman prohibidos, que en nuestro caso se podrían asociar a las ramas LO (811 cm^{-1}) y TO (167 cm^{-1}) del modo activo IR A_{2u}. Este efecto puede producirse por una elevada concentración de defectos estructurales o una fuerte interacción fonón-electrón, también conocida como interacciones de Fröhlich. Por otro lado, empleando un láser VIS ($\lambda = 633 \text{ nm}$), que es más sensible a la región de bajas energías, se ha demostrado que el modo de 110 cm^{-1} es sensible a la polarización del láser y que no se trata de una vibración asociada a baja dimensionalidad, por lo que podría estar relacionado con el modo B_{1u} (113 cm^{-1}).

Comparando los resultados obtenidos mediante DFT con los datos experimentales se ha permitido determinar un posible origen de las bandas A* y B* obtenidas en la deconvolución G-L del borde O(1s) K. Estas bandas podrían deberse a estados vacíos dentro de la BC originadas por vacantes de oxígeno V_O²⁺. La hibridación de estados Ti(3d)-O(2p) de iones próximos a las vacantes de oxígeno ha permitido observar este efecto, lo que indica que se puede obtener información de defectos a partir de los espectros O(1s) K.

La deconvolución G-L de espectros O(1s) K y Ti(2p) L₃ ha permitido estimar los parámetros que definen el desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) y la distorsión tetragonal ($|\delta_1|$), obteniendo valores del parámetro $10Dq$ de entre 2,5 y 2,8 eV, siendo ligeramente mayores los calculados a partir del borde Ti(2p) L₃, y valores de $|\delta_1| \sim 1 \text{ eV}$. Ambos métodos indican una reducción del $10Dq$ y $|\delta_1|$ en las muestras dopadas con Cr por debajo del $\sim 3\%$ cat. Cr y se incrementa para concentraciones mayores. Estos resultados sugieren que el Cr³⁺ incorporado sustitucionalmente genera

distorsiones en la red que dan lugar a una reducción de $|\delta_1|$ y el $10Dq$ del Ti. Estos resultados se han podido confirmar mediante los cálculos DFT, donde la diferencia entre las distancias interatómicas Ti–O basal y apical en los octaedros que se encuentran más próximos al defecto $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{1-}$ es más reducida en comparación con los que se encuentran más alejados, lo que daría lugar a una reducción de $|\delta_1|$.

Comparando los espectros XPS de la BV con el análisis de la DOS calculada mediante DFT para los defectos asociados a iones Cr^{3+} y Cr^{4+} se puede deducir que el defecto Cr^{3+} es el que mejor se ajusta a los resultados obtenidos experimentalmente. El nivel de defectos calculado mediante DFT se encuentra aproximadamente a 0,5 eV por encima del MBV del TiO_2 . Los resultados de XPS resonante de la BV confirman la existencia de estados asociados al Cr próximos al MBV del TiO_2 , sin observarse estados asociados al nivel de defectos de Ti^{3+} . Mediante CL también se ha observado una disminución de las emisiones asociadas a Ti^{3+} a medida que aumenta el contenido en Cr^{3+} .

La emisión característica de iones Cr^{3+} centrada en 1,79 eV se ha observado a temperaturas por debajo de 120 K. La ausencia de esta banda en los espectros de CL y PL puede ser debido a una transferencia de carga entre iones de Cr^{3+} e iones Ti^{4+} , o a la proximidad de los orbitales $\text{Cr}(e_g)$ con la BC del TiO_2 . Esto sería posible teniendo en cuenta el nivel de defectos dentro del E_g del TiO_2 y las estimaciones del campo cristalino del Cr, en un rango de 2 – 2,2 eV. La alta sensibilidad del parámetro $10Dq$ a las distorsiones tetragonales pueden inducir un solapamiento parcial de los estados vacíos $\text{Cr}(e_g)$ con los estados $\text{Ti}(t_{2g})$ o un solapamiento parcial con estados asociados a defectos superficiales, dependiendo del valor del $10Dq$ del Cr en TiO_2 . Estas observaciones ponen de manifiesto la importancia del parámetro $10Dq$ del Cr en las propiedades ópticas.

El estudio del defecto combinado $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$ ha revelado que los electrones procedentes de una V_O^0 tienden a localizarse en estados t_{2g} de iones de Cr para alcanzar el estado de oxidación del ion más estable (Cr^{3+}). Los resultados teóricos se ajustan a los resultados experimentales, donde la separación de los estados $\text{Ti}(3d)$ – $\text{Cr}(3d)$ de las pDOS correspondientes en la BV teórica (4,6 eV) concuerda con la separación obtenida mediante XPS resonante (4,3 eV), confirmando así que los defectos de oxígeno son de gran importancia en la estabilización de los iones Cr^{3+} en la red del rutilo.

6. Caracterización de micro- tubos y varillas de TiO_2 dopadas con Cr

Se ha confirmado el guiado de luz en las microestructuras. Se ha comprobado que es posible guiar tanto la luz generada por luminiscencia (PL) con un láser de $\lambda = 325$ nm (UV), como la propia luz de un láser de $\lambda = 633$ nm (VIS). El análisis de los espectros de PL de las microestructuras muestran resonancias en todo el rango de longitudes de onda recogida (380–880 nm), indicando que las microestructuras, se comportan como una microcavidad resonante o resonador óptico. Hasta donde hemos podido conocer, las propiedades del TiO_2 dopado con Cr como resonador óptico no ha sido estudiado hasta ahora.

7

Conclusiones

7.1. Conclusiones

En este Capítulo se resaltan las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la tesis.

Nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo dopadas con V, Cr y Mn

- Mediante el método de síntesis “*Liquid Mix*” se han obtenido nanopartículas de TiO_2 sin dopar y dopadas con V, Cr y Mn en fase rutilo con alto grado de cristalinidad, homogeneidad y alta concentración de dopantes. Las dimensiones de las nanopartículas se encuentran entre decenas y centenas de nm, dopadas con entre 5 y 10 % cat., como así confirman los resultados de XRD, TEM y EDS.
- Mediante la espectroscopía Raman se ha observado el efecto de los dopantes incorporados en las características Raman del TiO_2 (rutilo), debido a su influencia en las constantes de fuerzas asociadas a los enlaces Ti–O y efectos de desorden. Estos efectos se observan principalmente en un aumento de las vibraciones en torno a 120, 700 y 810 cm^{-1} que podrían deberse a dispersiones Raman de segundo orden, que en TiO_2 masivo son dispersiones débiles o incluso prohibidas.
- Los resultados de CL indican que las muestras de nanopartículas de TiO_2 puro tienen un alto contenido de Ti^{3+} . La emisión de CL característica de estos defectos, centrada en 1,52 eV, es muy sensible a la incorporación de dopantes, disminuyendo su intensidad relativa a medida que aumenta el nivel de dopado. En las muestras dopadas con V y Mn se reducen las emisiones a energías por encima de 2 eV, generalmente asociadas a vacantes de oxígeno, mientras que en

7. Conclusiones

las muestras dopadas con Cr se observa una emisión en 1,79 eV asociada a transiciones intraiónicas ${}^2E-{}^4A$ de Cr^{3+} . Esta emisión se incrementa al aumentar el dopado con Cr a la vez que disminuyen las emisiones asociadas a Ti^{3+} (1,52 eV), lo que indica que los intersticiales de Ti^{3+} podrían estar parcialmente sustituidos por los dopantes.

- Mediante XPS se ha confirmado la alta concentración de defectos Ti^{3+} en las nanopartículas de TiO_2 puro, a la vez que se ha observado su reducción en las muestras dopadas con V y Mn. Estos dopantes influyen en la estructura electrónica del TiO_2 aproximando el nivel de Fermi hacia el borde de la BV. Combinando los resultados de CL con las medidas XPS y XAS se ha conseguido determinar los estados de oxidación de los dopantes incorporados en la red de TiO_2 , siendo los más probables V^{5+} y V^{4+} , Cr^{3+} y Mn^{2+} .
- Mediante el estudio de la señal XAS correspondiente a los bordes de absorción $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ se ha analizado la influencia de los dopantes en el campo cristalino ($10Dq$) y en las distorsiones tetragonales ($|\delta_1|$) asociadas a los átomos de Ti en la estructura rutilo, observándose variaciones debido a la diferente incorporación de los dopantes.
- A partir de la deconvolución G-L de los espectros XAS del borde $\text{O}(1s)$ K se ha observado que es necesario incluir bandas adicionales (A^* y B^*) en la región asociada a los orbitales t_{2g} y e_g que podrían estar relacionadas con la presencia de defectos estructurales reflejados en la DOS. El borde $\text{O}(1s)$ K podría ser sensible a las vacantes de oxígeno próximas a átomos de O y Ti debido a los estados $\text{Ti}(3d)-\text{O}(2p)$ híbridos de la BC.

Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa dopadas con Fe y Al

- Mediante el método de síntesis “*Liquid Mix*” se han obtenido nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa sin dopar y dopadas con Al o Fe, consiguiendo una alta homogeneidad en la fase, morfología y dimensiones (4–10 nm) de las nanopartículas, alcanzando concentraciones de hasta un 20 % cat. de Fe y 30 % cat. de Al.
- Mediante la espectroscopía Raman se han observado efectos de desorden característicos de partículas de baja dimensionalidad. La disminución de la intensidad

relativa del modo en 851 cm^{-1} , asociado a enlaces Ti–O apicales, puede ser indicativo de una relajación de los enlaces en superficie. De esta forma, en las muestras dopadas con Fe su intensidad relativa decae significativamente a medida que se incrementa el contenido en Fe, mientras que en las muestras dopadas con Al no se observa este efecto.

- La señal de PL de la muestra de TiO_2 puro en fase anatasa está compuesta por una banda ancha con un máximo en torno a 2,35 eV y una banda en 3 eV, asociadas a vacantes de oxígeno y excitones auto-atrapados en unidades octaédricas TiO_6 , respectivamente. A diferencia de la fase rutilo, en la fase anatasa no se observa la banda del IR (1,52 eV). Los espectros de PL de las muestras dopadas con Al no muestran diferencias significativas respecto de las muestras sin dopar. En la señal de PL de las muestras dopadas con Fe se observa una reducción importante de la emisión total, en comparación con las muestras sin dopar y un incremento de la intensidad relativa de emisiones en torno a 2,2 eV. Mediante la deconvolución de los espectros se han detectado emisiones asociadas a iones Fe^{3+} (1,66 eV) en coordinación tetraédrica. Su intensidad relativa es mayor en las muestras con mayor concentración de Fe.

Estudio de la evolución de la ART

- Se conseguido inducir la ART empleando un método térmico y mediante irradiación láser. En ambos casos se han observado variaciones en el inicio de la ART en función del dopante y su concentración.
- Empleando el método de inducción térmica se ha observado que en las muestras sin dopar la ART se inicia a temperaturas de $800\text{ }^\circ\text{C}$, valor superior al que se conoce en la literatura de $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras dopadas con 10 % Al incrementan la temperatura de inicio de la ART hasta $920\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que las dopadas con 20 % Fe la disminuyen hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esta gran diferencia está relacionada con los defectos que se producen al incorporarse los dopantes.
- Mediante XPS se ha observado que la superficie de las muestras dopadas con Al o Fe tiene mayor o menor concentración de Ti^{3+} , respectivamente, que las muestras sin dopar. En el caso de las muestras dopadas con Al los defectos intersticiales

7. Conclusiones

entre unidades octaédricas podrían impedir desplazamientos atómicos necesarios para la ART mientras que las V_O generadas al incorporarse el Fe, además de relajar los enlaces Ti–O, facilitarían los desplazamientos atómicos.

- Empleando el método de inducción de la ART mediante irradiación láser se ha observado una reducción del tiempo de transición de hasta 3 órdenes de magnitud al dopar con Fe, en comparación con nanopartículas de anatasa sin dopar.
- Los resultados de PL tras la irradiación láser muestran una reducción de la banda de luminiscencia asociada a Fe^{3+} (1,66 eV) que podría deberse a una reducción de Fe^{3+} en Fe^{2+} durante la irradiación láser. Esto podría generar deficiencia de oxígeno favoreciendo a su vez a la ART. Combinando los resultados de espectroscopía Raman y XAS se ha determinado que la nucleación de rutilo se inicia principalmente en la superficie de las nanopartículas. La presencia de maclas observadas mediante TEM en muestras donde la transformación de fase generada es parcial pone de manifiesto la importancia de las maclas en la formación de la fase rutilo.
- Estos resultados han dado lugar a la presentación de dos patentes. La primera patente (OEPM P201400722) está basada en la síntesis de nanopartículas de TiO_2 puro y dopadas con Al o Fe con control cuantitativo de la fase. En la segunda patente (OEPM P201400759) se ha desarrollado una técnica de estampado con láser para el diseño de patrones transformando la fase del TiO_2 de forma local sin dañar la superficie de la muestra y sin la necesidad de máscaras o tratamientos térmicos adicionales.

Crecimiento de micro- y nanoestructuras de TiO_2 en fase rutilo puro y dopadas con Cr

- Se han empleado diferentes precursores (TiO_2 -np, TiN y Ti) para analizar su influencia en el crecimiento de estructuras alargadas de TiO_2 (rutilo) mediante VS. De entre los precursores empleados, tan sólo el Ti y principalmente el TiN resultan efectivos en el crecimiento de nano- y microestructuras alargadas.
- Las muestras crecidas a partir de Ti dan lugar a una baja densidad de estructuras alargadas y una gran densidad de nanoestructuras escalonadas. Se ha observado

que la rápida oxidación del Ti (menos de 1 hora) dificulta el crecimiento de estructuras alargadas mediante el proceso VS.

- Los tratamientos con TiN como precursor dan lugar a una elevada densidad de estructuras alargadas que presentan una gran variedad de morfologías como nanohilos y microvarillas con una relación de aspecto muy alta (entre 1:100 y 1:1000), además de nano- y microvarillas con facetas nanoescalonadas, *hojas*, *puntas de flecha*, *microespadas* y placas. Algunas de estas morfologías, como las bi-dimensionales, presentan gran interés al ser muy poco frecuentes y poco estudiadas en el caso del TiO₂ (rutilo) y podrían mejorar su aplicabilidad.
- La señal de luminiscencia de las estructuras crecidas mediante VS depende en gran medida del precursor empleado. El análisis de CL y PL de las muestras crecidas empleando Ti como precursor indica en general una baja densidad de defectos intersticiales Ti³⁺ además de una baja señal de luminiscencia, mientras que las muestras crecidas empleando TiN como precursor presentan un comportamiento opuesto. La señal de luminiscencia también varía en función del tipo de estructura analizada, siendo los nanohilos los que presentan una mayor señal de CL y PL.
- Añadiendo Cr₂O₃ al polvo precursor de TiN se ha conseguido fabricar micro- y nanoestructuras alargadas de TiO₂ dopado con Cr cuya concentración y morfología difiere de las estructuras sin dopar. A temperaturas por debajo de 900 °C se ha conseguido crecer microvarillas con facetas escalonadas y nanopuntas.
- En tratamientos térmicos a temperaturas comprendidas entre 1250–1300 °C se han observado microvarillas y microtubos de sección cuadrada o rectangular que no habían sido observados en ausencia de Cr. Las microestructuras se han conseguido crecer empleando TiN+Cr₂O₃ y nanopartículas de TiO₂ dopado con 5 y 10 % de Cr. Los resultados de EDS confirman la presencia de Cr en las microestructuras hasta un 3 % cat. de Cr. Empleando nanopartículas dopadas con Cr se consigue mayor homogeneidad y control del dopado variando parámetros como la concentración de Cr inicial, tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos.
- Mediante la combinación de técnicas EBSD+Raman polarizado se ha determinado que las facetas laterales de las microvarillas y microtubos dopados con Cr

7. Conclusiones

corresponden a la familia de planos $\{110\}$ y la dirección de crecimiento es la dirección $[001]$. Los resultados de la caracterización cristalográfica sugieren que el Cr se difunde preferentemente a lo largo de los planos $\{110\}$ del TiO_2 (rutilo) favoreciendo el crecimiento anisótropo que da lugar a estructuras con forma de tubos y varillas de sección cuadrada o rectangular.

Estudio de microtubos y microvarillas de TiO_2 dopado con Cr

- La influencia del Cr en los planos (110) del TiO_2 se ha analizado mediante la técnica de espectroscopia Raman polarizada. Los modos más sensibles a la presencia de dopante se encuentran en las regiones de baja energía (110 cm^{-1}) y alta energía (826 cm^{-1}), correspondientes a los modos B_{1g} y B_{2g} , respectivamente. Sus comportamientos con el ángulo de polarización no siguen las reglas de selección Raman. Estas observaciones sugieren que la incorporación de Cr, y dopantes en general, pueden permitir la activación de modos Raman prohibidos, que en nuestro caso se han asociado a las ramas LO (811 cm^{-1}) y TO (167 cm^{-1}) del modo activo IR A_{2u} . Este efecto puede producirse por una elevada concentración de defectos estructurales o una fuerte interacción fonón-electrón, también conocida como interacciones de Fröhlich.
- Estos resultados también indican que la vibración en $\sim 110\text{ cm}^{-1}$, sensible a la polarización láser, no está relacionada con efectos de baja dimensionalidad, como sugieren otros autores. La aparición de esta vibración podría estar asociada a la activación del modo silencioso B_{1g} reportado en 113 cm^{-1} . Hasta la fecha, estos efectos no han sido analizados y observado en TiO_2 dopado monocristalino.
- El estudio DFT ha permitido determinar un posible origen de las bandas A^* y B^* del borde O(1s) K experimental. Estas bandas podrían deberse a estados vacíos dentro de la BC originados por vacantes de oxígeno V_O^{2+} . La hibridación de estados $\text{Ti}(3d)-\text{O}(2p)$ de iones próximos a las vacantes de oxígeno ha permitido observar este efecto.
- La deconvolución G-L de espectros O(1s) K y Ti(2p) L_3 ha permitido estimar los parámetros que definen el desdoblamiento debido al campo cristalino ($10Dq$) y la distorsión tetragonal ($|\delta_1|$) de iones de Ti^{4+} en TiO_2 , obteniendo valores

del parámetro $10Dq$ de entre 2,5 y 2,8 eV, y valores de $|\delta_1| \sim 1$ eV. Ambos métodos indican una reducción del $10Dq$ y $|\delta_1|$ en las muestras dopadas con Cr y un incremento de estos parámetros para concentraciones de Cr mayores. Este comportamiento se ha podido confirmar analizando las posiciones atómicas calculadas mediante DFT, donde se ha observado una reducción de la distorsión tetragonal de octaedros vecinos a un defecto de Cr^{3+} sustitucional.

- La DOS asociada al defecto Cr^{3+} es la que mejor se ajusta a la BV obtenida experimentalmente en los microtubos dopados con Cr. El nivel de defectos calculado mediante DFT se encuentra aproximadamente a 0,5 eV por encima del máximo de la BV del TiO_2 . Los resultados de XPS resonante de la BV confirman la existencia de estados asociados al Cr próximos al máximo de la BV del TiO_2 , sin observarse estados asociados al nivel de defectos de Ti^{3+} . Mediante CL también se ha observado una disminución de las emisiones asociadas a Ti^{3+} a medida que aumenta el contenido en Cr^{3+} .
- La emisión característica de iones Cr^{3+} centrada en 1,79 eV se ha observado a temperaturas por debajo de 120 K. La ausencia de esta banda en los espectros de CL y PL adquiridos a temperatura ambiente puede ser debido a una transferencia de carga entre iones de Cr^{3+} e iones Ti^{4+} , o a la proximidad de los orbitales $\text{Cr}(e_g)$ con la BC del TiO_2 . Esto sería posible teniendo en cuenta el nivel de defectos dentro del E_g del TiO_2 y las estimaciones del campo cristalino del Cr, en un rango de 2 – 2,2 eV. La alta sensibilidad del parámetro $10Dq$ a las distorsiones tetragonales pueden inducir un solapamiento parcial de los estados vacíos $\text{Cr}(e_g)$ con los estados $\text{Ti}(t_{2g})$ o un solapamiento parcial con estados asociados a defectos superficiales, dependiendo del valor del $10Dq$ del Cr en TiO_2 . Estas observaciones ponen de manifiesto la importancia del parámetro $10Dq$ del Cr en las propiedades ópticas.
- El estudio del defecto combinado $2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$ ha revelado que los electrones procedentes de una V_O^0 tienden a localizarse en estados t_{2g} de iones de Cr para alcanzar el estado de oxidación del ion más estable (Cr^{3+}). Los resultados teóricos se ajustan a los resultados experimentales, donde la separación de los estados $\text{Ti}(3d)-\text{Cr}(3d)$ de las pDOS correspondientes en la BV teórica (4,6 eV) concuerda

7. Conclusiones

con la separación obtenida mediante XPS resonante (4,3 eV), confirmando así que los defectos de oxígeno son de gran importancia en la estabilización de los iones Cr^{3+} en la red del rutilo.

- Se ha comprobado que los microtubos y varillas se comportan como guías de luz. Es posible guiar tanto la luz generada por luminiscencia (PL) con un láser de $\lambda = 325$ nm (UV), como la propia luz de un láser de $\lambda = 633$ nm (VIS). El análisis de los espectros de PL de las microestructuras muestran resonancias en todo el rango de longitudes de onda recogida (380–880 nm), indicando que las microestructuras, se comportan como una microcavidad resonante o resonador óptico. Hasta donde hemos podido conocer, las propiedades del TiO_2 dopado con Cr como resonador óptico no ha sido estudiado hasta ahora.

7. Conclusions

7.2. Conclusions

The main conclusions obtained from the results of this research work are presented in this chapter.

V, Cr and Mn doped rutile TiO₂ nanoparticles

- The “*Liquid mix*” method enables the synthesis of undoped and doped TiO₂ rutile nanoparticles with a high degree of crystallinity and homogeneous cation distribution, and high dopant concentration. The dimensions of the Nanoparticles are between tens to cents of nm, with dopant concentrations of 5 % and 10 % cat., as confirmed by XRD, TEM and EDS analysis.
- Dopant effects in the crystalline structure due to dopant incorporation have been studied by means of Raman spectroscopy. Their effects on the force constants associated with Ti–O bonds and disorder effects have been related to an increase of the relative intensity of vibrations at 120, 700 y 810 cm⁻¹ which could be due to second order Raman scattering. These modes are weak or even forbidden in bulk TiO₂.
- CL results show that the luminescence spectra from undoped TiO₂ nanoparticles is dominated by an emission band at 1,52 eV associated with Ti³⁺ interstitials, which is very sensitive to dopant incorporation. Emissions of lower intensity, extending from 2 to 3,4 eV, are related to oxygen vacancies, and the near bandgap emission. The CL emission of doped nanoparticles varies as a function of the selected dopant and its concentration. As a general result, the intensity of the near-infrared emission at 1,52 eV is highly reduced by doping. Luminescence from V and Mn-doped samples is characterized by a reduction of emissions related to oxygen vacancies (>2 eV). The incorporation of Cr³⁺ is characterized by a sharp emission at 1,79 eV, related to the ²E–⁴A intraionic transitions of Cr³⁺ ions. This emission increases with the amount of Cr at the same time as Ti³⁺ (1,52 eV) emission decreases, which indicates that Ti³⁺ interstitials could be partially substituted by the dopant cations.

- The presence of Ti^{3+} in the undoped TiO_2 nanoparticles has been confirmed by XPS. The concentration of Ti^{3+} decreases when doping with V and Mn, which agrees with the CL results. XPS measurements also show a E_F shift towards the VB edge in doped TiO_2 . CL results combined with XAS and XPS analysis allow the determination of the most probable oxidation state of the incorporated dopants, which correspond to V^{5+} and V^{4+} , Cr^{3+} and Mn^{2+} .
- The influence of the different dopants in the crystal field splitting ($10Dq$) and tetragonal distortions ($|\delta_1|$) of Ti ions in rutile TiO_2 has been studied by means of XAS measurements at the $\text{Ti}(2p)$ $L_{2,3}$ absorption edge.
- The G-L deconvolution of the $\text{O}(1s)$ K spectra show two additional bands (A^* and B^*) in the energy range of the t_{2g} and e_g orbitals, which could be related to structural defects that are disturbing the empty states at the DOS. The $\text{O}(1s)$ K edge could be sensitive to oxygen vacancies near O and Ti atoms due to the hybridization of $\text{Ti}(3d)$ – $\text{O}(2p)$ states at the CB.

Fe and Al doped anatase TiO_2 nanoparticles

- The ‘*Liquid Mix*’ synthesis method used in this work allows the growth of monophasic anatase TiO_2 nanoparticles doped with Al or Fe with sizes around 4–10 nm and high cationic concentration of dopants. As the diffusion process is enormously favored by means of the liquid solution involved in the synthesis process, cationic concentrations up to 30 % were achieved when doping with Al, while when using Fe as a dopant values up to 20 % cat. were obtained.
- Raman spectroscopy measurements suggested variations in the surface order characteristic of low dimensional size effects of the undoped and doped anatase nanocrystals. Variations at the 851 cm^{-1} vibration mode, related to apical T–O bonding, could be an indicative of a relaxation of the surface bonds. In Fe doped samples its intensity decreases as the amount of Fe increases, whereas in Al doped samples this effect is not observed.
- Photoluminescence of pure anatase TiO_2 nanoparticles is dominated by a broad and complex band with a maximum at 2,35 eV and a shoulder at 3 eV, associated with oxygen deficiency related defects and self-trapped exciton in octahedral TiO_6

7. Conclusions

units, respectively. Anatase phase does not show the IR band at 1,52 eV, as observed for rutile samples. The luminescence of Al doped nanoparticles is similar to that from undoped samples. On the contrary, luminescence of Fe doped samples shows variations as compared with the undoped TiO_2 , as a total luminescence quenching. Moreover, in this case the PL spectra are dominated by a band at 2,2 eV and an emission at 1,66 eV, only observed in the Fe doped nanoparticles, related to the presence of Fe^{3+} in tetrahedral coordination. The relative intensity of the latter emission increases with the amount of Fe.

Study of the ART evolution

- ART has been induced either by a thermal method or by laser irradiation. Variations on the kinetic of the ART process have been observed and analyzed as a function of the dopant (Al, Fe) and its concentration.
- Thermo-diffraction measurements confirm that the phase transition can be promoted by Fe doping and inhibited by Al doping. The ART process is initiated in undoped nanoparticles at 800 °C, higher than 600–700 °C reported by other authors. In samples doped with 10 % Al, the ART is initiated at 920 °C, whereas for samples doped with 20 % Fe this temperature at which the ART starts decreases down to 600 °C. These differences in the ART process are related to the dopant incorporation and the related defects.
- XPS measurements confirm the high presence of Ti^{3+} at the surface of the Al doped nanoparticles, as compared to undoped samples. The concentration of Ti^{3+} decreases when doping with Fe. In the case of Al, interstitial between octahedral units could block the atomic displacements required during the ART process, whereas the V_O created by Fe doping could relax the Ti–O bonds and favour the ART.
- ART has been also induced by UV laser irradiation and a significant decrease of the duration of the ART process, up to three order of magnitude, has been observed for the Fe doped nanoparticles as compared with undoped anatase TiO_2 .
- Photoluminescence measurements show decrease of the Fe^{3+} related emission at (1,66 eV) after laser irradiation, which could indicate a reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+}

during irradiation, involving the formation of oxygen deficiency which could ease the ART. Combining Raman and XAS results, it has been determined that the formation of the rutile nuclei starts at the surface of the irradiated nanoparticles. TEM results point out the relevance of the presence of twins in the formation of rutile phase by laser irradiation.

- These results have led two patents. The first patent (OEPM P201400722) is based on the synthesis of pure, Al or Fe doped TiO_2 nanoparticles with quantitative phase control. The second patent (OEPM P201400759) an original laser induced micropatterning method based on spatial phase-controlled titania polymorphs has been demonstrated and developed, which assures significant progress in challenging microdevice design based on titania polymorphs, without sample damage and free of masks or additional thermal treatments.

Growth of undoped and Cr doped rutile TiO_2 micro- and nanostructures

- The influence of the precursor (TiO_2 -np, TiN and Ti) used in the VS growth of undoped rutile TiO_2 elongated structures has been analyzed. Among the employed precursors, only metallic Ti and mainly TiN result in the growth of a high concentration of nano- and microstructures by VS.
- Low density of elongated nanostructures and high density of nanostep structures have been obtained using metallic Ti as precursor. The fast surface oxidation of Ti (less than 1 h) hinders the growth of high aspect ratio elongated structures by the VS method.
- Using TiN as precursor favours the growth of a high density of elongated nano- and microstructures with different morphologies, such as nanowires and microrods with a very high aspect ratio (between 1:100 and 1:1000), nano- and microrods with stepped facets, *leafs*, *arrow tips*, *micro-swords* and plates. Some of these morphologies have been scarcely studied in TiO_2 so far, such as the bi-dimensional structures (*leafs* and plates) and could extend the applicability of TiO_2 .
- Luminescence of the nano- and microstructures grown by VS depends on the material used as precursor. CL and PL analysis from samples grown using Ti as precursor indicate a low density of Ti^{3+} interstitials (1,52 eV) as well as a low

7. Conclusions

luminescence intensity. Samples grown using TiN as precursor show an opposite behaviour, with a dominant Ti^{3+} related luminescent band (1,52 eV) in both PL and CL. The total luminescence signal and the relative intensity of the IR emission varies as a function of the morphology, being the nanowires those which show a higher luminescence intensity.

- Cr doped TiO_2 elongated micro- and nanostructures have been grown by adding Cr_2O_3 in the precursor TiN powder. The concentration and morphology of the as-grown Cr doped nano- and microstructures differ from those obtained by using pure TiN. In this case, microrods with stepped facets and nanotips have been grown at temperatures below 900 °C.
- Microtubes and microrods with square or rectangular cross sections have been obtained at higher temperatures (1250–1300 °C), only when chromium is present in the precursor. These microstructures have been grown using both $\text{TiN}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ or Cr doped (5 or 10 % cat. Cr) TiO_2 nanoparticles synthesized by “*Liquid Mix*” as precursor. EDS results confirm the incorporation of Cr in the microstructures up to 3 % cat. Using Cr doped TiO_2 nanoparticles as precursor results in a higher control and homogeneity of Cr doping. Variations in the growth of these Cr doped microstructures have been observed as a function of the temperature and duration of the thermal treatment, and the initial concentration of Cr.
- The crystallographic characterization of the microtubes and microrods has been performed by means of EBSD and Raman spectroscopy showing that the growth direction of the microstructures corresponds to the [001] and the lateral faces are {110} planes. These results suggest a preferential Cr diffusion along the rutile {110} planes favouring the anisotropic growth which leads to formation of microtubes and rods.

Study of Cr doped TiO_2 microtubes and microrods

- The influence of Cr on the (110) rutile TiO_2 planes has been analyzed by means of polarized Raman spectroscopy. In TiO_2 rutile, the most sensitive vibration modes to the presence of dopants are located at the low (110 cm^{-1}) and high (826 cm^{-1}) frequency, corresponding to B_{1g} and B_{2g} modes, respectively. Their behaviour

with respect to the laser polarization angle is not in accordance with the Raman polarized selection rules. These observations suggest that the incorporation of Cr, and dopants in general, could induce the activation of forbidden Raman modes. In our case, these vibrations have been assigned to the activation of the A_{2u} IR active mode and its LO (811 cm^{-1}) and TO (167 cm^{-1}) branches. These effects can appear under high concentration of structural defects or due to a strong electron-phonon coupling, also known as Fröhlich interactions.

- These results also indicate that the vibration at $\sim 110\text{ cm}^{-1}$, sensitive to the laser polarization, is not related to low dimensional effects, as commonly reported by other authors. The appearance of this vibration mode could be associated with the activation of the silent B_{1u} reported at 113 cm^{-1} . These effects have not been analyzed or observed in single crystalline doped TiO_2 , so far.
- DFT calculations have been carried out in order to determine a possible explanation for the A^* and B^* bands observed in the experimental O(1s) K absorption edge. The appearance of these bands could be due to empty states into the BC originated by V_O^{2+} defects. The observation of this effect by XAS spectroscopy is due to $\text{Ti}(3d)\text{--O}(2p)$ hybridized orbitals from Ti and O ions near the oxygen vacancy.
- The crystal field splitting ($10Dq$) and the tetragonal distortions ($|\delta_1|$) of Ti^{4+} ions in TiO_2 have been estimated by the G-L deconvolution of the O(1s) K and Ti(2p) L_3 XAS spectra. The calculated $10Dq$ parameter is between 2,5 and 2,8 eV and the $|\delta_1|$ is about 1 eV. Both approximations indicate a reduction of the $10Dq$ and $|\delta_1|$ parameters in the Cr doped samples, which increases with higher concentrations of Cr. This behavior has been confirmed by analyzing the atomic coordinates calculated by DFT, on which a tetragonal reduction of TiO_6 neighboring octahedra near a substitutional Cr^{3+} defect has been observed.
- The calculated DOS for the Cr^{3+} substitutional defect agrees with the experimental VB spectrum from the Cr doped microtubes. The calculated Cr^{3+} defect level is located at about 0,5 eV above the VB edge of the rutile TiO_2 . Resonant XPS results confirm the existence of $\text{Cr}(3d)$ states near the top of the VB of TiO_2 , in

7. Conclusions

absence of Ti^{3+} related states. The decrease of the Ti^{3+} related emission (1,52 eV) when the content of Cr increases has been also observed by CL.

- The sharp emission located at 1,79 eV, characteristic of Cr^{3+} ions, has been observed in Cr doped microstructures at temperatures below 120 K. The absence of this band in the CL and PL spectra acquired at higher temperatures could be due charge transfer between Cr^{3+} and Ti^{4+} or to the location of the $\text{Cr}(e_g)$ orbitals at the vicinity of the TiO_2 CB. These effects have been considered taking into account the estimated crystal field splitting of the Cr^{3+} ions (about 2,0 – 2,2 eV), as well as the presence of a defect-level in the E_g of TiO_2 . These observation highlight the importance of the crystal field splitting on the optical properties of Cr doped TiO_2 .
- The study of the combined defect ($2\text{Cr}+\text{V}_\text{O}$) revealed that electrons from a V_O^0 tend to locate at t_{2g} orbitals of Cr atoms in order to reach its most stable oxidation state Cr^{3+} . Theoretical results are consistent with the experimental data. The calculated energy separation between $\text{Ti}(3d)$ and $\text{Cr}(3d)$ states at the BV region (4,6 eV) agrees with the separation experimentally determined by resonant XPS (4,3 eV), which confirms that oxygen defects are of great importance on the stabilization of Cr^{3+} ions in the rutile lattice.
- Light waveguiding behaviour in the microtubes and microrods has been confirmed by micro-PL. It is possible to guide either luminescence induced by UV laser ($\lambda = 325$ nm) irradiation or the light from a VIS laser source ($\lambda = 633$ nm). The PL spectra of the microstructures show resonances in the IR–VIS–UV ranges, which means that the microstructures behave as resonant micro-cavities. As far as we know, the capability of Cr doped TiO_2 as optical resonator has not been studied.

Referencias

- [1] NEIL P. DASGUPTA, JIANWEI SUN, CHONG LIU, SARAH BRITTMAN, SEAN C. ANDREWS, JONG-woo LIM, HANWEI GAO, RUOXUE YAN, Y PEI-DONG YANG. **25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires - Synthesis, Characterization, and Applications.** *Advanced Materials*, (2014), **26**(14),2137–2184.
- [2] E. FORTUNATO, P. BARQUINHA, Y R. MARTINS. **Oxide semiconductor Thin-Film Transistors: A review of recent advances.** *Advanced Materials*, (2012), **24**,2945—2986.
- [3] MICHAEL R. HOFFMAN, SCOT T. MARTIN, WONYONG CHOI, Y DETLEF W. BAHNEMANN. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews*, (1995), **95**(1),69–96.
- [4] A. MILLS, H. R. DAVIES, Y D. WORSLEY. **Water purification by semiconductor photocatalysis.** *Chemical Society Reviews*, (1993), **22**,417–425.
- [5] MICHAEL A. HENDERSON, J. MICHAEL WHITE, HIROSHI UETSUKA, Y HIROSHI ONISHI. **Photochemical charge transfer and trapping at the interface between an organic adlayer and an oxide semiconductor.** *Journal of the American Chemical Society*, (2003), **125**,14974–14975.
- [6] TADEUSZ BAK, JANUSZ NOWOTNY, NIKOLAUS J. SUCHER, Y ERIC WACHSMAN. **Effect of Crystal Imperfections on Reactivity and Photoreactivity of TiO₂ (Rutile) with Oxygen, Water, and Bacteria.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), **115**(32),15711–15738.
- [7] DORIAN A. H. HANAOR Y CHARLES C. SORRELL. **Review of the anatase to rutile phase transformation.** *Journal of Materials Science*, (2011), **46**,269–271.
- [8] U.G. AKPAN Y B. H. HAMEED. **The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts.** *Applied Catalysis A: General*, (2010), **375**(1),1–11.
- [9] F. DA PIEVE, S. DI MATTEO, T. RANGEL, M. GANTOMASSI, D. LAMOEN, G.-M. RIGNANESE, Y X. GONZE. **Origin of Magnetism and Quasiparticles Properties in Cr-Doped TiO₂.** *Physical Review Letters*, (2013), **110**,136402.
- [10] DAVID O. SCANLON, CHARLES W. DUNNILL, JOHN BUCKERIDGE, STEPHEN A. SHEVLIN, ANDREW J. LOGSDAIL, SCOTT M. WOODLEY, C. RICHARD A. CATLOW, MICHAEL J. POWELL, ROBERT G. PALGRAVE, IVAN P. PARKIN, GRAEME W. WATSON, THOMAS W. KEAL, PAUL SHERWOOD, ARON WALSH, Y ALEXEY A. SOKOL. **Band alignment of rutile and anatase TiO₂.** *Nature Materials*, (2013), **12**,798—801.
- [11] YAHYA ALIVOV, TED GRANT, CIGDEM CAPAN, W. IWAMOTO, P. G. PAGLIUSO, Y SABEE MOLLLOI. **Origin of magnetism in undoped TiO₂ nanotubes.** *Nanotechnology*, (2013), **24**(27),275704.
- [12] G. CRISTIAN VÁSQUEZ, M. ANDREA PECHEHERRERO, DAVID MAESTRE, ANA CREMADES, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, JOSÉ M. GONZÁLEZ-CALBET, Y JAVIER PIQUERAS. **Effects of transition metal doping on the growth and properties of rutile TiO₂ nanoparticles.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2013), **117**(4),1941–1947.
- [13] G. CRISTIAN VÁSQUEZ, M. ANDREA PECHEHERRERO, DAVID MAESTRE, ANA CREMADES, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, JOSÉ M. GONZÁLEZ-CALBET, Y JAVIER PIQUERAS. **Cr doped titania microtubes and microrods synthesized by a vapor-solid method.** *CrystEngComm*, (2013), **15**,5490–5495.
- [14] G. CRISTIAN VÁSQUEZ, M. ANDREA PECHEHERRERO, DAVID MAESTRE, BELÉN ALEMÁN, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, ANA CREMADES, JOSÉ M. GONZÁLEZ-CALBET, Y JAVIER PIQUERAS. **Influence of Fe and Al doping**

REFERENCIAS

- on the stabilization of the anatase phase in TiO_2 nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, (2014), **2**,10377–10385.
- [15] A. CREMADES, M. HERRERA, J. BARTOLOMÉ, G. C. VÁSQUEZ, D. MAESTRE MAESTRE, Y J. PIQUERAS. **On the thermal growth and properties of doped TiO_2 and In_2O_3 elongated nanostructures and nanoplates.** *Physica B: Condensed Matter*, (2014), **453**,92–99. Low-Dimensional Semiconductor Structures - A part of the {XXII} International Material Research Congress (IMRC 2013).
- [16] G. CRISTIAN VÁSQUEZ, M. ANDREA PECHE-HERRERO, DAVID MAESTRE, ALESSANDRA GIANONCELLI, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, ANA CREMADES, JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ-CALBET, Y JAVIER PIQUERAS. **Laser-Induced Anatase-to-Rutile Transition in TiO_2 Nanoparticles: Promotion and Inhibition Effects by Fe and Al Doping and Achievement of Micropatterning.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2015), **0**(0),null.
- [17] G. CRISTIAN VÁSQUEZ, DAVID MAESTRE, ANA CREMADES, M. ANDREA PECHE-HERRERO, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, JAVIER PIQUERAS, Y JOSÉ M. GONZÁLEZ-CALBET. **Dióxido de titanio nanocristalino con mezcla de fases anatasa y rutilo en proporción y/o distribución espacial controlada mediante irradiación láser.** *ES Patent*, (2014), UCM(OEPM P201400759).
- [18] M. ANDREA PECHE-HERRERO, JULIO RAMÍREZ-CASTELLANOS, G. CRISTIAN VÁSQUEZ, DAVID MAESTRE, ANA CREMADES, JAVIER PIQUERAS, Y JOSÉ M. GONZÁLEZ-CALBET. **Nanopartículas de TiO_2 dopado con Al o Fe con control, cuantitativo de fases anatasa y/o rutilo.** *ES Patent*, (2014), UCM(OEPM P201400722).
- [19] L. S. DUBROVINSKY, N. A. DUBROVINSKAIA, V. SWAMY, J. MUSCAT, N. M. HARRISON, R. AHUJA, B. HOLM, Y B. JOHANSSON. **Materials science: The hardest known oxide.** *Nature*, (2001), **410**,653–654.
- [20] L. FORRO, O. CHAUVET, D. EMIN, L. ZUPPIROLI, H. BERGER, Y F. LÉVY. **High mobility n -type charge carriers in large crystals of anatase (TiO_2).** *Journal of Applied Physics*, (1994), **75**(1),633–635.
- [21] N.-G. PARK, G. SCHLICHTHÖRL, J. VAN DE LA-GEMAAT, H. M. CHEONG, A. MASCARENHAS, Y A. J. FRANK. **Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl_4 .** *The Journal of Physical Chemistry B*, (1999), **103**(17),3308–3314.
- [22] YOON-CHAE NAH, INDHUMATI PARAMASIVAM, Y PATRIK SCHMUKI. **Doped TiO_2 and TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications.** *ChemPhysChem*, (2010), **11**,2698–2713.
- [23] TOMOJI KAWAI Y TADAYOSHI SAKATA. **Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process.** *Nature*, (1980), **286**,474–476.
- [24] M. MURDOCH, G. I. N. WATERHOUSE, M. A. NADEEM, J. B. METSON, M. A. KEANE, R. F. HOWE, J. LLORCA, Y H. IDRIS. **The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO_2 nanoparticles.** *Nature Chemistry*, (2011), **3**,489–492.
- [25] ZHONGHE BI, M. PARANS PARANTHAMAN, BINGKUN GUO, RAYMOND R. UNOCIC, HARRY M. MEYER III, CRAIG A. BRIDGES, XIAO-GUANG SUN, Y SHENG DAI. **High performance Cr, N-codoped mesoporous TiO_2 microspheres for lithium-ion batteries.** *Journal of Materials Chemistry A*, (2014), **2**(6),1818–1824.
- [26] OOMMAN K. VARGHESE, DAWEI GONG, MAGGIE PAULOSE, KEAT G. ONG, Y CRAIG A. GRIMES. **Hydrogen sensing using titania nanotubes.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2003), **93**(1–3),338–344.
- [27] YAAN CAO, WENSHENG YANG, WEIFENG ZHANG, GUOZONG LIUB, Y POLOCK YUE. **Improved photocatalytic activity of Sn^{4+} doped TiO_2 nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition.** *New Journal of Chemistry*, (2004), **28**,218–222.

- [28] JONG HYEOK PARK, SUNGWOOK KIM, Y ALLEN J. BARD. **Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting.** *Nano Letters*, (2006), **6**(1),24–28.
- [29] SOMNATH C. ROY, OOMMAN K. VARGHESE, MAGGIE PAULOSE, Y CRAIG A. GRIMES. **Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons.** *ACS Nano*, (2010), **4**(3),1259.
- [30] A. FUJISHIMA Y K. HONDA. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *Nature*, (1972), **238**,37–38.
- [31] D. C. CRONMEYER. **Infrared absorption of reduced rutile TiO₂ single crystals.** *Physical Review*, (1959), **113**,1222.
- [32] A. K. GOSH, F. G. WAKIN, Y R. R. ADDISS JR. **Photoelectronic processes in rutile.** *Physical Review*, (1969), **184**,979.
- [33] M. K. NOWOTNY, L. R. SHEPPARD, Y J. NOWOTNY. **Defect chemistry and electrical properties of titanium dioxide. 1. Defect diagrams.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2008), **112**(2),5275–5300.
- [34] J. NOWOTNY, T. BAK, M. K. NOWOTNY, Y L. R. SHEPPARD. **Defect chemistry and electrical properties of titanium dioxide. 2. Effect of aliovalent ions.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2008), **112**(2),602–610.
- [35] KAZUHITO HASHIMOTO, HIROSHI IRIE, Y AKIRA FUJISHIMA. **TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects.** *Japanese Journal of Applied Physics*, (2005), **44**(12),8269–8285.
- [36] K.-N.P. KUMAR, K. KEIZER, Y A.J. BURG-GRAAF. **Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation.** *Journal of Materials Science Letters*, (1994), **13**(1),59–61.
- [37] X.H. XIA, L. LUA, A.S. WALTON, M. WARD, X. P. HAN, R. BRYDSON, J. K. LUO, Y G. SHAO. **Origin of significant visible-light absorption properties of Mn-doped TiO₂ thin films.** *Acta Materialia*, (2012), **60**,1974–1985.
- [38] QINGPING WU Y ROEL VAN DE KROL. **Selective Photoreduction of Nitric Oxide to Nitrogen by Nanostructured TiO₂ Photocatalysts: Role of Oxygen Vacancies and Iron Dopant.** *Journal of the American Chemical Society*, (2012), **134**(22),9369–9375.
- [39] C. J. HOWARD, T. M. SABINE, Y FIONA DICKSON. **Structural and thermal parameters for rutile and anatase.** *Acta Crystallographica*, (1991), **B47**,462–468.
- [40] B. JIANG, J. M. ZUO, N. JIANG, M. O'KEEFFE, Y C. H. SPENCE. **Charge density and chemical bonding in rutile, TiO₂.** *Acta Crystallographica Section A*, (2003), **59**,341–350.
- [41] DAVID MAESTRE. *Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano- y microestructuras de SnO₂ y TiO₂.* PhD thesis, Facultad de Física, UCM, 2007.
- [42] MICHAEL GRÄTZEL. **The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight.** *Comments on Inorganic Chemistry*, (1991), **12**,93.
- [43] MICHAEL A. HENDERSON. **The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited.** *Surface Science Reports*, (2002), **46**,1–308.
- [44] ULRIKE DIEBOLD. **The surface science of titanium dioxide.** *Surface Science Reports*, (2003), **48**,53–229.
- [45] PETER M. OLIVER, GRAEME W. WATSON, E. TOBY KELSEY, Y STEPHEN C. PARKER. **Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase.** *Journal of Materials Chemistry*, (1997), **7**(3),563–568.
- [46] I. M. BROOKES, C. A. MURYN, Y G. THORNTON. **Imaging water dissociation on TiO₂ (110).** *Physical Review Letters*, (2001), **87**,266103.
- [47] T. BAK, J. NOWOTNY, Y M. K. NOWOTNY. **Defect disorder of titanium dioxide.** *The Journal of Physical Chemistry B*, (2006), **110**(43),21560–21567.

REFERENCIAS

- [48] H. IDRIS, P. LÉGARE, Y G. MAIRE. **Dark and photoreactions of acetates on TiO₂ (110) single crystal surface.** *Surface Science*, (2002), **515**,413–420.
- [49] R. SANJINÉS, H. TANG, H. BERGER, F. GOZZO, G. MARGARITONDO, Y F. LÉVY. **Electronic structure of anatase TiO₂ oxide.** *Journal of Applied Physics*, (1994), **75**,2945.
- [50] H. BERGER, H. TANG, Y F. LÉVY. **Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO₂ anatase single crystals.** *Journal of Crystal Growth*, (1993), **130**,108–112.
- [51] L. KAVAN, M. GRÄTZEL, S. E. GILBERT, C. KLEMENZ, Y H. J. SCHEEL. **Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase.** *Journal of the American Chemical Society*, (1996), **118**,6716–6723.
- [52] AMY A. GRIBB Y JILLIAN F. BANFIELD. **Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂.** *American Mineralogist*, (1997), **82**,717–728.
- [53] HENGZHONG ZHANG Y JILLIAN F. BANFIELD. **Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania.** *Journal of Materials Chemistry*, (1998), **8**(9),2073–2076.
- [54] A. S. BARNARD Y P. ZAPOL. **Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂.** *Physical Review B*, (2004), **70**,235403.
- [55] ARNIM HENGLEIN. **Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles.** *Chemical Reviews*, (1989), **89**(8),1861–1873.
- [56] S. MONTICONE, R. TUFEU, A.V. KANAIEV, E. SCOLAN, Y C. SANCHEZ. **Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?** *Applied Surface Science*, (2000), **162-163**,565–570.
- [57] N. SERPONE, D. LAWLESS, Y R. KHAIRUTDINOVT. **Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?** *The Journal of Physical Chemistry*, (1995), **99**,16646–16654.
- [58] R. J. ELLIOT. **Intensity of optical absorption by excitons.** *Physical Review*, (1957), **108**(6),1384.
- [59] J.L. GUIMARÃES, M. ABBATE, S. B. BETIM, Y M. C. M. ALVES. **Preparation and characterization of TiO₂ and V₂O₅ nanoparticles produced by ball-milling.** *Journal of Alloys and Compounds*, (2003), **352**(1–2),16–20.
- [60] BRUNO PIGNON, HICHAM MASKROT, VÉRONIQUE GUYOT FERREOL, YANN LECONTE, SERVANE COSTE, MONIQUE GERVAIS, THIERRY POUGET, CÉCILE REYNAUD, JEAN-FRANÇOIS TRANCHANT, Y NATHALIE HERLIN-BOIME. **Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles – Application to UV Attenuation.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2008), **2008**(6),883–889.
- [61] BENPENG JIANG, HENGBO YIN, TINGSHUN JIANG, YINHUA JIANG, HUI FENG, KANGMIN CHEN, WEIPING ZHOU, Y YUJI WADA. **Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers.** *Materials Chemistry and Physics*, (2006), **98**(2–3),231–235.
- [62] GWAN HYOUNG LEE Y JIAN-MIN ZUO. **Growth and Phase Transformation of Nanometer-Sized Titanium Oxide Powders Produced by the Precipitation Method.** *Journal of the American Ceramic Society*, (2004), **87**(3),473–479.
- [63] W. LI, S. ISMAT SHAH, C.-P. HUANG, O. JUNG, Y C. NI. **Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles.** *Materials Science and Engineering: B*, (2002), **96**(3),247–253.
- [64] T. KASUGA, M. HIRAMATSU, A. HOSON, T. SEKINO, Y K. NIIHARA. **Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing.** *Advanced Materials*, (1999), **11**(15),1307–1311.

- [65] Y. LEI, L. D. ZHANG, G. W. MENG, G. H. LI, X. Y. ZHANG, C. H. LIANG, W. CHEN, Y S. X. WANG. **Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays.** *Applied Physics Letters*, (2001), **78**,1125.
- [66] JING SUN, LIAN GAO, Y QINGHONG ZHANG. **TiO₂ tubes synthesized by using ammonium sulfate and carbon nanotubes as templates.** *Journal of Materials Science Letters*, (2003), **22**,339–341.
- [67] SHEN V. CHONG, NARAYANASWAMY SURESH, JAMES XIA, NAJEH AL-SALIM, Y HICHAM IDRIS. **TiO₂ Nanobelts/CdSSe Quantum Dots Nanocomposite.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2007), **111**(28),10389—10393.
- [68] R. NECHACHE, M. NICKLAUS, N. DIFFALAH, A. RUEDIGER, Y F. ROSEI. **Pulsed laser deposition growth of rutile TiO₂ nanowires on Silicon substrates.** *Applied Surface Science*, (2014), **313**,48–52.
- [69] RAJESHKUMAR S. HYAM Y DUKHYUN CHOI. **Effects of titanium foil thickness on TiO₂ nanostructures synthesized by anodization.** *RSC Advances*, (2013), **3**(19),7057–7063.
- [70] ANDREI GHICOV, BERND SCHMIDT, JULIA KUNZE, Y PATRIK SCHMUKI. **Photoresponse in the visible range from Cr doped TiO₂ nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, (2007), **433**,323—326.
- [71] R. S. WAGNER Y W. C. ELLIS. **Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth.** *Applied Physics Letter*, (1964), **4**(5),89.
- [72] Z. ZHANG, S. J. WANG, T. YU, Y T. WU. **Controlling the Growth Mechanism of ZnO Nanowires by Selecting Catalysts.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2007), **111**(47),17500–17505.
- [73] IÑAKI LÓPEZ, EMILIO NOGALES, BIANCHI MÉNDEZ, Y JAVIER PIQUERAS. **Resonant cavity modes in gallium oxide microwires.** *Applied Physics Letters*, (2012), **100**(26),261910.
- [74] D. MAESTRE, A. CREMADES, Y J. PIQUERAS. **Growth and luminescence properties of micro- and nanotubes in sintered tin oxide.** *Journal of Applied Physics*, (2005), **97**,044316.
- [75] D. MAESTRE, A. CREMADES, L. GREGORATTI, Y J. PIQUERAS. **Growth and Luminescence of N Doped TiO₂ Nanowires.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2008), **8**(12),6533–6537.
- [76] ANDERS HENNINGSSON, HÅKAN RENSMO, ANDERS SANDELL, HANS SIEGBAHN, SVEN SÖDERGREN, HENRIK LINDSTRÖM, Y ANDERS HAGFELDT. **Electronic structure of electrochemically Li-inserted TiO₂ studied with synchrotron radiation electron spectroscopies.** *The Journal of Chemical Physics*, (2003), **118**(12),5607–5612.
- [77] K. H. HE, G. ZHENG, G. CHEN, T. LÜ, M. WAN, Y G. F. JI. **Effects of single oxygen vacancy on electronic structure and ferromagnetism for V-doped TiO₂.** *Solid State Communications*, (2007), **144**,24–57.
- [78] KOICHI MIZUSHIMA, MITSUAKI TANAKA, Y SUICHI IIDA. **Energy levels of iron group impurities in TiO₂.** *Journal of the Physical Society of Japan*, (1972), **32**(6),1519–1524.
- [79] K. MIZUSHIMA, M. TANAKA, A. ASAI, Y S. IIDA. **Impurity levels of iron-group ions in TiO₂ (II).** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (1979), **40**,1129–1140.
- [80] R. D. SHANON. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.** *Acta Crystallographica Section A*, (1976), **32**,751–767.
- [81] TSUTOMU UMEBAYASHI, TETSUYA YAMAKI, HISAYOSHI ITOH, Y KEISUKE ASAI. **Analysis of the structure of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2002), **63**,1909–1920.
- [82] ENRIGO BORGARELLO, JOHN KIWI, MICHAEL GRÄTZEL, EZIO PELIZZETTI, Y MARIO VISCA. **Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-**

REFERENCIAS

- doped titanium dioxide particles. *Journal of the American Chemistry Society*, (1982), **104**(11),2996–3002.
- [83] L. PALMISANO, V. AUGUGLIARO, A. SCLAFANI, Y M. SCHIAVELLO. **Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation.** *The Journal of Physical Chemistry*, (1988), **92**(23),6710—6713.
- [84] WONYONG CHOI, ANDREAS TERMIN, Y MICHAEL R. HOFFMANN. **The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics.** *The Journal of Physical Chemistry*, (1994), **98**(51),13669–13679.
- [85] Y. BESSEKHOUD, D. ROBERT, J.-V. WEBER, Y N. CHAOUI. **Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2004), **167**,49—57.
- [86] F. GRACIA, J. P. HOLGADO, A. CABALLERO, Y A. R. GONZALEZ-ELIPE. **Structural, optical, and photoelectrochemical properties of Mⁿ⁺-TiO₂ model thin film photocatalysts.** *The Journal of Physical Chemistry B*, (2004), **108**(45),93.
- [87] J.P. XU, Y.B. LIN, Z.H. LU, X.C. LIU, Z.L. LU, J.F. WANG, W.Q. ZOU, L.Y. LV, F.M. ZHANG, Y Y.W. DU. **Enhanced ferromagnetism in Mn-doped TiO₂ films during the structural phase transition.** *Solid State Communications*, (2006), **140**,514—518.
- [88] BISWAJIT CHOUDHURY Y AMARJYOTI CHOUDHURY. **Oxygen vacancy and dopant concentration dependent magnetic properties of Mn doped TiO₂ nanoparticle.** *Current Applied Physics*, (2013), **13**,1025–1031.
- [89] NGUYEN HOA HONG, JOE SAKAI, Y AWATEF HASSINI. **Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped TiO₂ thin films.** *Applied Physics Letters*, (2004), **84**(14),2602–2604.
- [90] SANDEEP K. S. PATEL Y NAMDEO S. GAJBHIYE. **Oxygen deficiency induced ferromagnetism in Cr-doped TiO₂ nanorods.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2013), **330**,21–24.
- [91] HIDEKI TOYOSAKI, TOMOTERU FUKUMURA, YASUHIRO YAMADA, KIYOMI NAKAJIMA, TOYOHITO CHIKYOW, TETSUYA HASEGAWA, HIDEOMI KOINUMA, Y MASASHI KAWASAKI. **Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂.** *Nature Materials*, (2004), **3**,221–224.
- [92] BISWAJIT CHOUDHURY Y AMARJYOTI CHOUDHURY. **Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr³⁺ doped TiO₂ nanoparticles.** *Materials Chemistry and Physics*, (2012), **132**,1112–1118.
- [93] JEAN-MARIE HERRMANN, JEAN DISIDER, Y PIERRE PICHAT. **Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and Visible illumination.** *Chemical Physics Letters*, (1984), **108**(6),618–622.
- [94] MIGUEL A. BAÑARES, LUÍS J. ALEMANY, M. CARMEN JIMÉNEZ, M. ANGELES LARRUBIA, FERNANDO DELGADO, MANUEL LÓPEZ GRANADOS, A. MARTÍNEZ-ARIAS, J. MIGUEL BLASCO, Y JOSÉ LUÍS G. FIERRO. **The Role of Vanadium Oxide on the Titania Transformation under Thermal Treatments and Surface Vanadium States.** *Journal of Solid State Chemistry*, (1996), **124**(1),69–76.
- [95] M. P. PECHINI. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** *U. S. Patent*, (1967), No. **3330697**.
- [96] M. A. PECHE-HERRERO, D. MAESTRE, J. RAMIREZ-CASTELLANOS, A. CREMADES, J. PIQUERAS, Y J. M. GONZALEZ-CALBET. **The controlled transition-metal doping of SnO₂ nanoparticles with tunable luminescence.** *CrystEngComm*, (2014), **16**(14),2969–2976.
- [97] K. KANAYA Y S. OKAYAMA. **Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, (1972), **5**(1),43.

- [98] ALBERT C. THOMPSON, DAVID T. ATTWOOD, ERIC M. GULLIKSON, MALCOLM R. HOWELLS, JEFFREY B. KORTRIGHT, ARTHUR L. ROBINSON, JAMES H. UNDERWOOD, KWANG-JE KIM, JANOS KIRZ, INGOLF LINDAU, PIERO PIANETTA, HERMAN WINICK, GWYN P. WILLIAMS, JAMES H. SCOFIELD, Y DOUGLAS VAUGHAN. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkley National Laboratory, third edition, 2009.
- [99] H. G. J. MOSELEY, JOHN HARLING FELLOW, Y C. G. DARWIN. **The reflexion of the X-Rays**. *Philosophical Magazine*, (1913), **26**,212–232.
- [100] J. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, D. C. JOY, C. E. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, Y J. R. MICHAEL. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Characterization & Evaluation of Materials. Springer, 3rd edition, 2003.
- [101] S. NISHIKAWA Y S. KIKUCHI. **Diffraction of cathode rays by mica**. *Nature*, (1928), **121**,1019–1020.
- [102] D. DINGLEY. **Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy**. *Journal of Microscopy*, (2004), **213**(3),214–224.
- [103] LUDWIG REIMER Y HELMUT KOHL. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Science. Springer, 5th edition, 2008.
- [104] W. H. WEBER Y R. MERLIN. *Raman Scattering in Materials Science*. Materials Science Series. Springer, XVII edition, 2000.
- [105] DAVID C. HAMILTON. **Resonant Raman scattering from LO phonons in polar semiconductors**. *Physical Review*, (1969), **188**,1221.
- [106] M. V. ABRASHEV, A. P. LITVINHUK, C. THOMSEN, Y V. N. POPOV. **Frölich-interaction-induced multiphonon Raman scattering in SrCuO₂ and Sr_{0,5}Ca_{0,5}CuO₂**. *Physical Review B*, (1997), **55**,R8638–R8641.
- [107] S. P. S. PORTO, P. A. FLEURY, Y T. C. DAMEN. **Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂**. *Physical Review*, (1967), **154**,522.
- [108] V. PRESSER, B.-E. SCHUSTER, M. B. CASU, U. HEINEMEYER, F. SCHREIBER, K. G. NICKEL, Y T. CHASSÉ. **Raman polarization studies of highly oriented organic thin films**. *Journal of Raman Spectroscopy*, (2009), **40**(12),2015–2022.
- [109] Y. DUAN, J. F. KONG, Y W. Z. SHEN. **Raman investigation of silicon nanocrystals: quantum confinement and laser-induced thermal effects**. *Journal of Raman Spectroscopy*, (2011), **43**,756–760.
- [110] XIANGXIN XUE, WEI JI, ZHU MAO, HUIJUAN MAO, YUE WANG, XU WANG, WEIDONG RUAN, BING ZHAO, Y JOHN R. LOMBARDI. **Raman investigation of nanosized TiO₂:Effect of crystallite size and quantum confinement**. *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), **116**(15),8792–8797.
- [111] L. PAVESI Y M. GUZZI. **Photoluminescence of Al_xGa_{1-x}As alloys**. *Journal of Applied Physics*, (1994), **75**(10),4779.
- [112] A. L. PATTERSON. **The Scherrer formula for X-Ray particle size determination**. *Physical Review*, (1939), **56**,978.
- [113] FRANK DE GROOT Y AKIO KOTANI. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. CRC Press, Taylor & Francis Group, 1st edition, 2008.
- [114] ALEXANDER V. NAUMKIN, ANNA KRAUT-VASS, STEPHEN W. GAARENSTROOM, Y CEDRIC J. POWELL. **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**, 2012.
- [115] DIETRICH MENZEL. **Ultrafast charge transfer at surfaces accessed by core electron spectroscopies**. *Chemical Society Reviews*, (2008), **37**,2213—2223.
- [116] JOHN C. FUGGLE Y SANTOS F. ALVARADO. **Core-level lifetimes as determined by x-ray photoelectron spectroscopy measurements**. *Physical Review A*, (1980), **22**(4),1615–1624.
- [117] M. DRESCHER, M. HENTSCHEL, R. KIENBERGER, M. UIBERACKER, V. YAKOVLEV,

REFERENCIAS

- A. SCRINZI, TH. WESTERWALBESLOH, U. KLEINBERG, U. HEINZMANN, Y F. KRAUSZ. **Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy.** *Nature*, (2002), **419**,803–807.
- [118] A. GIANONCELLI, G. R. MORRISON, B. KAULICH, D. BACESCU, Y J. KOVAC. **Scanning transmission x-ray microscopy with a configurable detector.** *Applied Physics Letters*, (2006), **89**,251117.
- [119] JÜRGEN HAFNER. **Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond.** *Journal of Computational Chemistry*, (2008), **29**(13),2044–2078.
- [120] P. HOHENBERG Y W. KOHN. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Physical Review*, (1964), **136**,B864–B871.
- [121] W. KOHN Y L. J. SHAM. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** *Physical Review*, (1965), **140**,A1133–A1138.
- [122] XIN XU Y WILLIAM A. GODDARD. **The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems.** *The Journal of Chemical Physics*, (2004), **121**(9),4068–4082.
- [123] P. E. BLÖCHL. **Projector augmented-wave method.** *Physical Review B*, (1994), **50**,17953–17979.
- [124] G. KRESSE Y D. JOUBERT. **From ultra-soft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.** *Physical Review B*, (1999), **59**(3),1758–1775.
- [125] GRAEME HENKELMAN, ANDRI ARNALDSSON, Y HANNES JÓNSSON. **A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density.** *Computational Materials Science*, (2006), **36**(3),354–360.
- [126] W. TANG, E. SANVILLE, Y G. HENKELMAN. **A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2009), **21**(8),084204.
- [127] JING ZHANG, MEIJUN LI, ZHAOCHI FENG, JUN CHEN, Y CAN LI. **UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk.** *The Journal of Physical Chemistry B*, (2006), **110**(2),927–935.
- [128] YOUNG JIN CHOI, ZACHARY SEELEY, AMIT BANDYOPADHYAY, SUSMITA BOSE, Y SHEIKH A. AKBAR. **Aluminum-doped TiO₂ nanopowders for gas sensors.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2007), **124**,111–117.
- [129] JYH-MING WU, HAN C. SHIH, Y WEN-TI WU. **Formation and photoluminescence of single-crystalline rutile TiO₂ nanowires synthesized by thermal evaporation.** *Nanotechnology*, (2006), **17**(1),105.
- [130] MIRCO CHIODI, CHRISTINE PARKS CHENEY, PAOLO VILMERCATI, EMANUELE CAVALIERE, NORMAN MANNELLA, HANNO H. WEITERING, Y LUCA GAVIOLI. **Enhanced Dopant Solubility and Visible-Light Absorption in Cr–N Codoped TiO₂ Nanoclusters.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), **116**(1),311–318.
- [131] SARAH KLOSEK Y DANIEL RAFTERY. **Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol.** *The Journal of Physical Chemistry B*, (2001), **105**(14),2815–2819.
- [132] MAZHARUL M. ISLAM, THOMAS BREDOW, Y ANDREA GERSON. **Electronic Properties of Vanadium-Doped TiO₂.** *ChemPhysChem*, (2011), **12**(17).
- [133] QI WU, JUNJIE OUYANG, KUNPENG XIE, LAN SUN, MENGYE WANG, Y CHANGJIAN LIN. **Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts.** *Journal of Hazardous Materials*, (2012), **199-200**,410–417.
- [134] YONGFA ZHU, LI ZHANG, WENQING YAO, Y LI LI CAO. **The chemical states and properties of doped TiO₂ film photocatalyst prepared using the Sol–Gel method with TiCl₄ as a precursor.** *Applied Surface Science*, (2000), **158**,32–37.

- [135] NAHID GHAZYANI, MOHAMMAD HOSSEIN MAJLES ARA, FARIBA TAJABADI, ALI DABIRIAN, RAHELEH MOHAMMADPOUR, Y NIMA TAGHAVINIA. **Dielectric core-shells with enhanced scattering efficiency as back-reflectors in dye sensitized solar cells.** *RSC Advances*, (2014), **4**(7),3621–3626.
- [136] J. G. TRAYLOR, H. G. SMITH, R. M. NICKLOW, Y M. K. WILKINSON. **Lattice Dynamics of Rutile.** *Physical Review B*, (1971), **3**(10),3457–3472.
- [137] VARGHESE SWAMY, BARRY C. MUDDLE, Y QING DAI. **Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂.** *Applied Physics Letters*, (2006), **89**(16),163118.
- [138] L. ABELLO, E. HUSSON, Y. REPELIN, Y G. LUCAZEAU. **Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅.** *Spectrochimica Acta Part A*, (1983), **39**(7),641–651.
- [139] YANFENG CHEN, DIMITRU O. DUMCENCO, YIMING ZHU, NANNAN ZHANG, XIN ADN MAO, QUINGLIANG FENG, MEI ZHANG, JIN ZHANG, YING-SHENG TAN, PING-HENG ADN HUANG, Y LIMING XIE. **Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys.** *Nanoscale*, (2014), **6**(5),2833–2839.
- [140] I. FERNÁNDEZ, A. CREMADES, Y J. PIQUERAS. **Cathodoluminescence study of defects in deformed (110) and (100) surfaces of TiO₂ single crystals.** *Semiconductor Science and Technology*, (2005), **20**(2),239–243.
- [141] EMILIO NOGALES, JOSÉ ANGEL GARCÍA, BIANCHI MÉNDEZ, Y JAVIER PIQUERAS. **Red luminescence of Cr in β -Ga₂O₃ nanowires.** *Journal of Applied Physics*, (2007), **101**,033517.
- [142] P. MADHU KUMAR, S. BADRINARAYANAN, Y MURALI SASTRY. **Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states.** *Thin Solid Films*, (2000), **358**,122–130.
- [143] D. MAESTRE, A. CREMADES, Y J. PIQUERAS. **Formation and luminescence of nanoterraces and elongated structures in sinte-**
red TiO₂. *Nanotechnology*, (2006), **17**,1584–1588.
- [144] D. PHILIP COLOMBO JR., KIRSTEN A. ROUSSEL, JAMAL SAEH, DAVID E. SKINNER, JOSEPH J. CAVALERI, Y ROBERT M. BOWMAN. **Femtosecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in TiO₂ nanoclusters.** *Chemical Physics Letters*, (1995), **232**,207–214.
- [145] JYH-MING WU, HAN C. SHIH, WEN-TI WU, YUNG-KUAN TSENG, Y I-CHERNG CHEN. **Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires.** *Journal of Crystal Growth*, (2005), **281**,384–390.
- [146] A. SUISALU, J. AARIK, H. MÄNDAR, Y I. SILDOS. **Spectroscopic study of nanocrystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition.** *Thin Solid Films*, (1998), **336**,295–298.
- [147] SU WEN LIU, CHUN FENG SONG, MENG KAI LÜ, FENG GU, SHU FEN WANG, DONG XU, DUO RONG YUAN, Y CHEN WANG. **Structure and photoluminescence properties of xZrO₂–(1–x)TiO₂ composite nanocrystals.** *Materials Science and Engineering: B*, (2003), **104**,49–53.
- [148] NORIFUSA SATOH, TOSHIO NAKASHIMA, KENTA KAMIKURA, Y KIMIHISA YAMAMOTO. **Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates.** *Nature Nanotechnology*, (2008), **3**,106–111.
- [149] HAOWEI PENG, SHU-SHEN LI, JINGBO AN LI, Y JIAN-BAI XIA. **First-principles study on Rutile TiO₂ Quantum Dots.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2008), **112**(36),13964–13969.
- [150] D. PAN, N. ZHAO, Q. WANG, S. JIANG, X. JI, Y L. AN. **Facile Synthesis and Characterization of Luminescent TiO₂ Nanocrystals.** *Advanced Materials*, (2005), **17**(16),1991–1995.
- [151] JORGE OSORIO-GUILLÉN, STEPHAN LANY, Y ALEX ZUNGER. **Atomic control of conductivity versus ferromagnetism in wide-gap oxides via selective doping: V, Nb, Ta in Anatase TiO₂.** *Physical Review Letters*, (2008), **100**,036601.

REFERENCIAS

- [152] RUN LONG Y NIAL J. ENGLISH. **First-principles calculation of electronic structure of V-doped anatase TiO₂**. *ChemPhys-Chem*, (2010), **11**(12),2606–2611.
- [153] C. GUGUSCHEV, J. GOTZE, Y M. GOBBELS. **Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of synthetic ruby crystals grown by the optical floating zone technique**. *American Mineralogist*, (2010), **95**(4).
- [154] VIJAY SINGH, R. P. S. CHAKRADHAR, J.L. RAO, Y JUN-JIE ZHU. **Studies on red-emitting Cr³⁺ doped barium aluminate phosphor obtained by combustion process**. *Materials Chemistry and Physics*, (2008), **111**(1),143–148.
- [155] E. S. ARTEMYEVA, D. S. BARINOV, F. M. ATITAR, A. A. MURASHKINA, A. V. EMELINE, Y N. SERPONE. **Luminescence of photoactivated pristine and Cr-doped MgAl₂O₄ spinel**. *Chemical Physics Letters*, (2015), **626**(0),6–10.
- [156] ANDERSON R. ALBUQUERQUE, ALBERT BRUIX, IÉDA M. G. DOS SANTOS, JULIO R. SAMBRANO, Y FRANCESC ILLAS. **DFT Study on Ce-Doped Anatase TiO₂: Nature of Ce³⁺ and Ti³⁺ Centers Triggered by Oxygen Vacancy Formation**. *The Journal of Physical Chemistry C*, (2014), **118**(18),9677–9689.
- [157] FRANCESCA DETTO, NICOLA ARMANI, LAURA LAZZARINI, TULLIO TOCCOLI, ROBERTO VERUCCHI, LUCREZIA AVERSA, MARCO VITTORIO NARDI, BARBARA ROSSI, GIANCARLO SALVIATI, Y SALVATORE IANNOTTA. **Excitonic recombination in superstoichiometric nanocrystalline TiO₂ grown by cluster precursors at room temperature**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2012), **14**(16),5705–5710.
- [158] CHUN FENG SONG, MENG KAI LÜ, PING YANG, FENG GU, DONG XU, Y DUO RONG YUAN. **Luminescence Properties of Mn²⁺-Doped Sol-Gel Glasses**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2003), **28**(2),193–197.
- [159] A. VAN DIE, A. C. H. I. LEENAERS, W. F. VAN DER WEG, Y G. BLASSE. **A search for luminescence of the trivalent manganese ion in solid aluminates**. *Materials Research Bulletin*, (1987), **22**(6),781–788.
- [160] ZORAN V. SAPONJIC, NADA M. DIMITRIJEVIC, OLEG G. POLUEKTOV, LIN X. CHEN, ERIC WASSINGER, ULRICH WELP, DAVID M. TIEDE, XIAOBING ZUO, Y TIJUANA RAJH. **Charge Separation and Surface Reconstruction: A Mn²⁺ Doping Study**. *The Journal of Physical Chemistry B*, (2006), **110**(50),25441–25450.
- [161] C. J. POWELL Y A. JABLONSKI. **NIST Electron effective-attenuation-length Database version 1.3**, 2011.
- [162] G. DRERA, L. SANGALETTI, F. BONDINO, M. MALVESTUTO, L. MALVASI, Y. DIAZ-FERNANDEZ, S. DASH, M. C. MOZZATI, Y P. GALINETTO. **Labeling interacting configurations through an analysis of excitation dynamics in a resonant photoemission experiment: the case of rutile TiO₂**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2013), **25**,075502.
- [163] YANG WANG, HUIJUAN SUN, SHIJING TAN, HAO FENG, ZHENGWANG CHENG, JIN ZHAO, AIDI ZHAO, BING WANG, YI LUO, JINLONG YANG, Y J. G. HOU. **Role of point defects on the reactivity of reconstructed anatase titanium dioxide (001) surface**. *Nature Communications*, (2013), **4**,2214.
- [164] R. ZIMMERMANN, R. CLAESSEN, F. REINERT, Y S. HÜFNER. **Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1998), **10**(25),5697.
- [165] R. ZIMMERMANN, P. STEINER, R. CLAESSEN, F. REINERT, S. HÜFNER, P. BLAHA, Y P. DUFEK. **Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1999), **11**(7),1657.
- [166] A. J. NELSON, JOHN G. REYNOLDS, Y JOSEPH W. ROOS. **Core-level satellites and outer core-level multiplet splitting in Mn model compounds**. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, (2000), **18**(4),1072–1076.

- [167] E. STOYANOV, F. LANGENHORST, Y G. STEINLE-NEUMANN. **The effect of valence state and site geometry on Ti $L_{2,3}$ and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases.** *American Mineralogist*, (2007), **92**,577–586.
- [168] J. P. CROCOMBETTE Y F. JOLLET. **Ti 2p x-ray absorption in titanium dioxides (TiO_2): the influence of the cation site environment.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1994), **6**,10811–10821.
- [169] F. M. F. DE GROOT, M. O. FIGUEIREDO, M. J. BASTO, M. ABBATE, H. PETERSEN, Y J. C. FUGGLE. **2p X-ray absorption of titanium minerals.** *Physics and Chemistry of Minerals*, (1992), **19**,140–147.
- [170] L. OTTAVIANO, M. PASSACANTANDO, A. VERNA, F. D'AMICO, Y R. GUNNELLA. **Mn $L_{2,3}$ x-ray absorption spectra of a diluted Mn–Ge alloy.** *Applied Physics Letters*, (2007), **90**(24),242105.
- [171] DIMITRIOS MEGANAS, MICHAEL ROEMELT, HÄVECKER, ANNETTE TRUNSCHKE, AXEL KNOP-GERICKE, ROBERT SCHLÖGL, Y NEESE FRANK. **First principles calculations of the structure and V L-edge X-ray absorption spectra of V_2O_5 using local pair natural orbital coupled cluster theory and spin-orbit coupled configuration interaction approaches.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013), **15**,7260–7276.
- [172] NAGAPHANI B. AETUKURI, ALEXANDER X. GRAY, MARC DROUARD, MATTEO COSSALE, LI GAO, ALEXANDER H. REID, ROOPALI KUKREJA, HENDRIK OHLDAG, CATHERINE A. JENKINS, ELKE ARENHOLZ, KEVIN P. ROCHE, HERMANN A. DÜRR, MAHESH G. SAMANT, Y STUART S. P. PARKIN. **Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy.** *Nature Physics*, (2013), **9**,661.
- [173] TYRONE L. DAULTON Y BRENDA J. LITTLE. **Determination of chromium valence over the range Cr(0)–Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy.** *Ultramicroscopy*, (2006), **106**,561–573.
- [174] F. M. F. DE GROOT, J. FABER, J. J. M. MICHIELS, M. T. CZYŻYK, M. ABBATE, Y J. C. FUGGLE. **Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations.** *Physical Review B*, (1993), **48**,2074.
- [175] B. JIANG, J. M. ZUO, N. JIANG, M. O'KEEFFE, Y J. C. H. SPENCE. **Charge density and chemical bonding in rutile, TiO_2 .** *Acta Crystallographica Section A*, (2003), **59**,341–530.
- [176] S. O. KUCHEYEV, T. VAN BUUREN, T. F. BAUMANN, J. H. SATCHER JR., T. M. WILLEY, R. W. MEULENBERG, T. E. FELTER, J. F. POCO, S. A. GAMMON, Y L. J. TERMINELLO. **Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy.** *Physical Review B*, (2004), **69**,245102.
- [177] DAVID A. MULLER, NOUYUKI NAKAGAWA, AKIRA OHTOMO, JOHN L. GRAZUL, Y HAROLD Y. HWANG. **Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in $SrTiO_3$.** *Nature*, (2004), **430**,657–661.
- [178] QI-HUI WU, A. THISSEN, W. JAEGERMANN, Y MEILIN LIU. **Photoelectron spectroscopy study of oxygen vacancy on vanadium oxides surface.** *Applied Surface Science*, (2004), **236**(1–4),473–478.
- [179] KOFFI P. C. YAO, YI-CHUN LU, CHIBUEZE V. AMANCHUKWU, DAVID G. KWABI, MARCEL RISCH, JIGANG ZHOU, ALEXIS GRIMAUD, PAULA T. HAMMOND, FANNY BARDÉE, Y YANG SHAO-HORN. **The influence of transition metal oxides on the kinetics of Li_2O_2 oxidation in Li- O_2 batteries: high activity of chromium oxides.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2014), **16**,2297–2304.
- [180] BO SUN, ETTIREDDY P. REDDY, Y PANAGIOTIS G. SMIRNIOTIS. **Effect of the Cr^{6+} concentration in Cr-incorporated TiO_2 -loaded MCM-41 catalysts for visible light photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, (2005), **57**(2),139–149.
- [181] E. Z. KURMAEV, WILKS R. G., A. MOEWES, L. D. FINKELSTEIN, S. N. SHAMIN, Y J. KUNEŠ. **Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides.** *Physical Review B*, (2008), **77**,165127.

REFERENCIAS

- [182] H. KURATA, E. LEFÈVRE, C. COLLIEX, Y R. BRYDSON. **Electron-energy-loss near-edge structures in the oxygen K -edge spectra of transition-metal oxides.** *Physical Review B*, (1993), **47**(20),13763.
- [183] HIROKI KURATA Y CHRISTIAN COLLIEX. **Electron-energy-loss near-edge structures in manganese oxides.** *Physical Review B*, (1993), **48**(4),2102.
- [184] J. G. ZHOU, H. T. FANG, J. M. MALEY, M. W. MURPHY, J. Y. PETER KO, J. N. CUTLER, R. SAMMYNAIKEN, T. K. SHAM, M. LIU, Y F. LI. **Electronic structure of TiO_2 nanotube arrays from X-ray absorption near edge structure studies.** *Journal of Materials Chemistry*, (2009), **19**(37),6804–6809.
- [185] VADIM S. URUSOV Y MICHAIL N. TARAN. **Structural relaxation and crystal field stabilization in Cr^{3+} -containing oxides and silicates.** *Physics and Chemistry of Minerals*, (2012), **39**(1),17–25.
- [186] SATOSHI SASAKI, KIYOSHI FUJINO, YOSHIO TAKÉUCHI, Y RYOICHI SADANGA. **On the estimation of atomic charges by the X-ray method for some oxides and silicates.** *Acta Crystallographica Section B*, (1980), **36**,904–915.
- [187] MASATO YOSHIYA, ISAO TANAKA, KENJI KANEKO, Y HIROHIKO ADACHI. **First principles calculation of chemical shifts in ELNES/NEXAFS of titanium oxides.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, (1999), **11**,3217–3228.
- [188] A. JANOTTI, J. B. VARLEY, P. RINKE, N. UMEZAWA, G. KRESSE, Y C. G. VAN DE WALLE. **Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO_2 .** *Physical Review B*, (2010), **81**(8),085212.
- [189] MICHAEL GRÄTZEL. **Photoelectrochemical cells.** *Nature*, (2001), **414**,338–334.
- [190] R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOIKI, Y Y. TAGA. **Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides.** *Science*, (2001), **293**,269–271.
- [191] HONGZHI CHENG Y ANNABELLA SELLONI. **Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO_2 and differences with rutile.** *Physical Review B*, (2009), **79**,092101.
- [192] DEEPAK P. SINGH, A. GEORGE, R. V. KUMAR, J.E. TEN ELSHOF, Y MARNIX WAGEMAKER. **Nanostructured TiO_2 Anatase Micro-patterned Three-Dimensional Electrodes for High-Performance Li-Ion Batteries.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2013), **117**(39),19809—19815.
- [193] TERUHISA OHNO, KOJIRO TOKIEDA, SUGURU HIGASHIDA, Y MICHIO MATSUMURA. **Synergism between rutile and anatase TiO_2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene.** *Applied Catalysis A: General*, (2003), **244**,383–391.
- [194] REN SU, RALF BECHSTEIN, LASSE SØ, RONNIE T. VANG, MICHAEL SILLASSEN, BJÖRN ESBJÖRNSSON, ANDERS PALMQVIST, Y FLEMING BESENBACHER. **How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO_2 .** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), **115**(49),24287—24292.
- [195] S. RIYAS, G. KRISHNAN, Y P. N. MOHAN DAS. **Anatase–rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres.** *Advances in Applied Ceramics*, (2007), **106**,255–264.
- [196] TOSHIAKI OHSAKA, FUJIO IZUMI, Y YOSHINORI FUJIKI. **Raman spectrum of anatase, TiO_2 .** *Journal of Raman Spectroscopy*, (1978), **7**,321—324.
- [197] LEI MIAO, SAKAE TANEMURA, SHOICHI TOH, KENJI KANEKOB, Y MASAKI TANEMURA. **Fabrication, characterization and Raman study of anatase- TiO_2 nanorods by a heating-sol-gel template process.** *Journal of Crystal Growth*, (2004), **264**,246–252.
- [198] FANG TIAN, YUPENG ZHANG, JUN ZHANG, Y CHUNXU PAN. **Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO_2 Exposed (001) Facets.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), **116**(13),7515–7519.

- [199] JINZHONG ZHANG, XIANGUI CHEN, YUDE SHEN, YAWEI LI, ZHIGAO HU, Y JUNHAO CHUA. **Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2011), **13**,13096–13105.
- [200] S. GHOSH, GOBINDA GOPAL KHAN, K. MANDAL, ANIRBAN SAMANTA, Y P. M. G. NAMBISSAN. **Evolution of Vacancy-Type Defects, Phase Transition, and Intrinsic Ferromagnetism during Annealing of Nanocrystalline TiO₂ Studied by Positron Annihilation Spectroscopy.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2013), **117**(16),8458—8467.
- [201] CANDY C. MERCADO, FRITZ J. KNORR, JEANNE L. MCHALE, SHIRIN M. USMANI, ANDREW S. ICHIMURA, Y LAXMIKANT V. SARAF. **Location of Hole and Electron Traps on Nanocrystalline Anatase TiO₂.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), **116**(19),10796—10804.
- [202] YONGZHE ZHANG, LIHUI WU, ERQING XIE, HUIGAO DUAN, WEIHUA HAN, Y JIANGUO ZHAO. **A simple method to prepare uniform-size nanoparticle TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells.** *Journal of Power Sources*, (2009), **189**,1256—1263.
- [203] SATYAPRAKASH SAHOO, A. K. ARORA, Y V. SRIDHARAN. **Raman Line Shapes of Optical Phonons of Different Symmetries in Anatase TiO₂ Nanocrystals.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2009), **113**(39),16927—16933.
- [204] MASAHIRO KAYAMA, HIROTSUGU NISHIDO, SHIN TOYODA, KOSEI KOMURO, ADRIAN A. FINCH, MARTIN R. LEE, Y KIYOTAKA NINAGAWA. **Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties.** *American Mineralogist*, (2014), **99**,65–75.
- [205] ALBERTO ESCUDERO, FALKO LANGENHORST, Y WOLFGANG F. MÜLLER. **Aluminum solubility in TiO₂ rutile at high pressure and experimental evidence for a CaCl₂-structured polymorph.** *American Mineralogist*, (2012), **97**(7),1075–1082.
- [206] REGINALDO DA S. SANTOS, GUILHERME A. FARIA, CARLOS GILES, CARLOS A. P. LEITE, HERBERT DE S. BARBOSA, MARCO A. Z. ARRUDA, Y CLAUDIA LONGO. **Iron Insertion and Hematite Segregation on Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles Obtained from Sol–Gel and Hydrothermal Methods.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2012), **4**(10),5555–5561.
- [207] GANG LIU, HUA GUI YANG, XUEWEN WANG, LINA CHENG, HAOFENG LU, LIANZHOU WANG, GAO QING (MAX) LU, Y HUI-MING CHENG. **Enhanced Photoactivity of Oxygen-Deficient Anatase TiO₂ Sheets with Dominant {001} Facets.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2009), **113**(52),21784–21788.
- [208] JUNQING YAN, GUANGJUN WU, NAIJIA GUAN, LANDONG LI, ZHUOXIN LI, Y XINGZHONG CAO. **Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013), **15**(26),10978–10988.
- [209] A. LI BASSI, D. CATTANEO, V. RUSSO, C. E. BOTTANI, E. BARBORINI, T. MAZZA, P. PISERI, P. MILANI, F. O. ERNST, K. WEGNER, Y S. E. PRATSINIS. **Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry.** *Journal of Applied Physics*, (2005), **98**,074305.
- [210] J. C. PARKER Y R. W. SIEGEL. **Raman microprobe study of nanophase TiO₂ and oxidation-induced spectral changes.** *Journal of Materials Research*, (1990), **5**,1246–1252.
- [211] OTAKAR FRANK, MARKETA ZUKALOVA, BARBORA LASKOVA, JENO KURTI, JANOS KOLTAI, Y LADISLAV KAVAN. **Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18).** *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2012), **14**(42),14567–14572.
- [212] U. GESENHUES Y T. RENTSCHLER. **Crystal Growth and Defect Structure of Al³⁺-Doped Rutile.** *Journal of Solid State Chemistry*, (1999), **143**,210–218.

REFERENCIAS

- [213] RAJINI P. ANTONY, ARUP DASGUPTA, SUDIPTA MAHANA, D. TOPWAL, TOM MATHEWS, Y SANDIP DHARA. **Resonance Raman spectroscopic study for radial vibrational modes in ultra-thin walled TiO₂ nanotubes.** *Journal of Raman Spectroscopy*, (2015), **46**(2),231–235.
- [214] M. IVANDA, S. MUSIĆ, M. GOTIĆ, A. TURKOVIĆ, A. M. TONEJC, Y O. GAMULIN. **The effects of crystal size on the Raman spectra of nanophase TiO₂.** *Journal of Molecular Structure*, (1999), **480–481**(0),641–644.
- [215] RAPHAEL SHIRLEY Y MARKUS KRAFT. **Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from *ab initio* calculations.** *Physical Review B*, (2010), **81**,075111.
- [216] KRISHNANKUTTY-NAIR P. KUMAR, KLAAS KEIZER, Y ANTHONIE J. BURGGRAAF. **Textural stability of titania–alumina composite membranes.** *Journal of Materials Chemistry*, (1993), **3**,917–922.
- [217] H.-Y. LEE, W.-L. LAN, T. Y. TSENG, D. HSU, Y.-M. CHANG, Y J. G. LIN. **Optical control of phase transformation in Fe-doped TiO₂ nanoparticles.** *Nanotechnology*, (2009), **20**,315702.
- [218] PETER KRÜGER. **Multichannel multiple scattering calculation of L_{2,3}-edge spectra of TiO₂ and SrTiO₃: Importance of multiplet coupling and band structure.** *Physical Review B*, (2010), **81**,125121.
- [219] R. LEE PENN Y JILLIAN F. BANFIELD. **Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania.** *American Mineralogist*, (1999), **84**,871–876.
- [220] HENGZHONG ZHANG Y JILLIAN F. BANFIELD. **New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles.** *American Mineralogist*, (1999), **84**(4),528–535.
- [221] YA ZHOU Y KRISTEN A. FICHTHORN. **Microscopic View of Nucleation in the Anatase-to-Rutile Transformation.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), **116**(14),8314–8321.
- [222] HENGZHONG ZHANG Y JILLIAN F. BANFIELD. **Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂.** *The Journal of Physical Chemistry B*, (2000), **104**(15),3481–3487.
- [223] HENGZHONG ZHANG Y JILLIAN F. BANFIELD. **Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO₂ Nanoparticles.** *Chemistry of Materials*, (2005), **17**(13),3421–3425.
- [224] VINODKUMAR ETACHERI, MICHAEL K. SEERY, STEVEN J. HINDER, Y SURESH C. PILLAI. **Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst.** *Advanced Functional Materials*, (2011), **21**,3744—3752.
- [225] ANNA IWASZUK Y MICHAEL NOLAN. **Charge compensation in trivalent cation doped bulk rutile TiO₂.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2011), **23**,334207.
- [226] CHANDANA RATH, P. MOHANTY, A. C. PANDEY, Y N. C. MISHRA. **Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO₂ nanoparticles.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, (2009), **42**(20),205101.
- [227] NOBUAKI NAKASHIMA, KEN-ICHI YAMANAKA, AYAKA ITOH, Y TOMOYUKI YATSUHASHI. **Ionic Valence Change of Metal Ions in Solution by Femtosecond Laser Excitation Accompanied by White-Light Laser.** *Chinese Journal of Physics*, (2014), **52**(1-II),504–518.
- [228] SYLWIA BZDON, JACEK GÓRALKSI, WALDEMAR MANIUKIEWICZ, JAN PERKOWSKI, JACEK ROGOWSKI, Y MAGDALENA SZADKOWSKA-NICZE. **Radiation-induced synthesis of Fe-doped TiO₂: Characterization and catalytic properties.** *Radiation Physics and Chemistry*, (2012), **81**,322–330.

- [229] SAJI GEORGE, SUMAN POKHREL, ZHAOXIA JI, BRYANA L. HENDERSON, TIAN XIA, LINJIANG LI, JEFFREY I. ZINK, ANDRÉ E. NEL, Y LUTZ MÄDLER. **Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO₂ for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm.** *Journal of the American Chemical Society*, (2013), **133**(29),11270–11278.
- [230] PIER CARLO RICCI, CARLO MARIA CARBONARO, LUIGI STAGI, MARCELLO SALIS, ALBERTO CASU, STEFANO ENZO, Y FRANCESCO DELOGU. **Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanoparticles Irradiated by Visible Ligh.** *The Journal of Physical Chemistry C*, (2013), **117**(15),7850–7857.
- [231] TING XIA, NENG LI, YULIANG ZHANG, MICHAEL B. KRUGER, JAMES MUROWCHICK, ANNABELLA SELLONI, Y XIAOBO CHEN. **Directional Heat Dissipation across the Interface in Anatase–Rutile Nanocomposites.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2013), **5**(20),9883–9890.
- [232] AKANKSHA SINGH, GIANMARIO SCOTTI, TIINA SIKANEN, VILLE JOKINEN, Y SAMI FRANSSILA. **Laser Direct Writing of Thick Hybrid Polymers for Microfluidic Chips.** *Micro-machines*, (2014), **5**(3),472–485.
- [233] MIHAI ENACHI, MARION A. STEVENS-KALCEFF, ANDREI SARUA, VEACESLAV URSAKI, Y ION TIGINYANU. **Design of titania nanotube structures by focused laser beam direct writing.** *Journal of Applied Physics*, (2013), **114**(23),234302.
- [234] LIQUN MING, HUAN YANG, WENJUN ZHANG, XIANWEI ZENG, DEHUA XIONG, ZHEN XU, HUAN WANG, WEI CHEN, XIAOBAO XU, MINGKUI WANG, JUN DUAN, YI-BING CHENG, JIE ZHANG, QIAOLIANG BAO, ZHANHUA WEI, Y SHIHE YANG. **Selective laser sintering of TiO₂ nanoparticle film on plastic conductive substrate for highly efficient flexible dye-sensitized solar cell application.** *Journal of Materials Chemistry A*, (2014), **2**,4566–4573.
- [235] YANG XU, HAOSHUANG GU, HUATING XIA, Y MINGZHE HU. **TiO₂ Nanowire dye-sensitized solar cells Fabricated by Hydrothermal Method.** *Journal of Physics: Conference Series*, (2011), **276**(1),012196.
- [236] HUA CHUN ZENG. **Preparation and integration of nanostructured titanium dioxide.** *Current Opinion in Chemical Engineering*, (2011), **1**(1),11–17.
- [237] JENNIFER T. CHOY, JONATHAN D. B. BRADLEY, PARAG B. DEOTARE, IAN B. BURGESS, CHRISTOPHER C. EVANS, ERIC MAZUR, Y MARKO LONČAR. **Integrated TiO₂ resonators for visible photonics.** *Optics Letters*, (2012), **37**(4),539–541.
- [238] S.H. SUN, G.W. MENG, Y.W. WANG, T. GAO, M.G. ZHANG, Y.T. TIAN, X.S. PENG, Y L.D. ZHANG. **Large-scale synthesis of SnO₂ nanobelts.** *Applied Physics A*, (2003), **76**(2),287–289.
- [239] GANG LU, STEVEN L. BERNASEK, Y JEFFREY SCHWARTZ. **Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water.** *Surface Science*, (2000), **458**(1–3),80 – 90.
- [240] JUN SONG CHEN Y XIONG WEN (DAVID) LOU. **Unusual rutile TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets.** *Chemical Science*, (2011), **2**(11),2219–2223.
- [241] WEIJIA ZHOU, XIAOYAN LIU, JINGJIE CUI, DUO LIU, JING LI, HUADONG JIANG, JIYANG WANG, Y HONG LIU. **Control synthesis of rutile TiO₂ microspheres, nanoflowers, nanotrees and nanobelts via acid-hydrothermal method and their optical properties.** *CrystEngComm*, (2011), **13**,4557–4563.
- [242] TAO GAO Y TAIHONG WANG. **Two-Dimensional Single Crystal CdS Nanosheets: Synthesis and Properties.** *Crystal Growth & Design*, (2010), **10**(11).
- [243] ZHENGRONG R. TIAN, JAMES A. VOIGT, JUN LIU, BONNIE MCKENZIE, MATTHEW J. MCDERMOTT, MARK A. RODRIGUEZ, HIROMI KONISHI, Y HUIFANG XU. **Complex and oriented ZnO nanostructures.** *Nature Materials*, (2003), **2**(12).

REFERENCIAS

- [244] REUI-SAN CHEN, HUNG-MIN CHANG, YING-SHENG HUANG, DAH-SHYANG TSAI, Y KUAN-CHENG CHIU. **Morphological evolution of the self-assembled IrO_2 one-dimensional nanocrystals.** *Nanotechnology*, (2005), **16**(1),93.
- [245] K. NIWA, H. IKEGAYA, M. HASEGAWA, T. OH-SUNA, Y T. YAGI. **Submicron rectangular hollow tube crystals of rutile-type GeO_2 .** *Journal of Crystal Growth*, (2010), **312**(10),1731—1735.
- [246] DOMINIK EDER EDER, IAN A. KINLOCH, Y ALAN H. WINDLE. **Pure rutile nanotubes.** *Chemical Communications*, (2206), pages 1448–1450.
- [247] JANG-YUL KIM, TOHRU SEKINO, DONG JIN PARK, Y SHUN-ICHIRO TANAKA. **Morphology modification of TiO_2 nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis.** *Journal of Nanoparticles Research*, (2011), **13**,2319—2327.
- [248] KEN NIWA, TAKASHI TAGUCHI, TOMOHARU TOKUNAGA, Y MASASHI HASEGAWA. **Growth and Optical Properties of Rectangular Hollow Tube TiO_2 Crystals with Rutile-Type Structure.** *Crystal Growth & Design*, (2011), **11**,4427–4432.
- [249] ANA M. RUIZ, GO SAKAI, ALBERT CORNET, KENGO SHIMANOE, JOAN RAMON MORANTE, Y NOBORU YAMAZOE. **Cr-doped TiO_2 gas sensor for exhaust NO_2 monitoring.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2003), **93**(1–3),509–518.
- [250] P.S. NARAYANAN. **Raman spectrum of rutile.** *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, (1953), **37**(3),411–414.
- [251] M. N. ILIEV, A. P. LITVINCHUK, H.-G. LEE, C. W. CHU, A. BARRY, Y J. M. D. COEY. **Raman spectroscopy of ferromagnetic CrO_2 .** *Physical Review B*, (1999), **60**(1),33–36.
- [252] SANG-HEON SHIM, THOMAS S. DUFFY, RAYMOND JEANLOZ, CHOONG-SHIK YOO, Y VALENTIN IOTA. **Raman spectroscopy and x-ray diffraction of phase transitions in Cr_2O_3 to 61 GPa.** *Physical Review B*, (2004), **69**(14),144107.
- [253] VARGHESE SWAMY, JOSEPH MUSCAT, JULIAN D. GALE, Y NICHOLAS M. HARRISON. **Simulation of low index rutile surfaces with a transferable variable-charge Ti-O interatomic potential and comparison with *ab initio* results.** *Surface Science*, (2002), **504**(0),115–124.
- [254] R. LINDSAY, A. WANDER, A. ERNST, MONTANARI B., G. THORNTON, Y N. M. HARRISON. **Revisiting the Surface Structure of TiO_2 (110): A Quantitative low-Energy Electron Diffraction Study.** *Physical Review Letters*, (2005), **94**(24),246102.
- [255] LIN Y., J. E. ELDRIDGE, J. SICHELSCHEMIDT, S.-W. CHEONG, Y T. WAHLBRINK. **Fröhlich-interaction induced one-phonon Raman scattering in La_2CuO_4 using an infrared laser.** *Solid State Communications*, (1999), **112**(6),315–318.
- [256] C. TRALLERO-GINER, A. CANTARERO, Y M. CARDONA. **One-phonon resonant Raman scattering: Fröhlich exciton-phonon interaction.** *Physical Review B*, (1989), **40**(6),4030–4036.
- [257] MAOFENG DOU Y CLASS PERSSON. **Comparative study of rutile and anatase SnO_2 and TiO_2 : Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects.** *Journal of Applied Physics*, (2013), **113**,083703.
- [258] WEIWEI ZHENG, KEDAR SINGH, ZHENXING WANG, JOSHUA T. WRIGHT, JOHAN VAN TOL, NARESH S. DALAL, ROBERT W. MEULENBERG, Y GEOFFREY F. STROUSE. **Evidence of a ZnCr_2Se_4 Spinel Inclusion at the Core of a Cr-Doped ZnSe Quantum Dot.** *Journal of the American Chemical Society*, (2012), **134**(12),5577–5585.
- [259] KERRY J. VAHALA. **Optical microcavities.** *Nature*, (2003), **424**,839–846.
- [260] ABBAS MADANI, STEFAN BÖTTNER, MATTHEW R. JORGENSEN, Y OLIVER G. SCHMIDT. **Rolled-up TiO_2 optical microcavities for telecom and visible photonics.** *Optics Letters*, (2014), **39**(2),189–192.

- [261] ANDY C. VAN POPTA, JUNE CHENG, JEREMY C. SIT, Y MICHAEL J. BRETT. **Birefringence enhancement in annealed TiO₂ thin films.** *Journal of Applied Physics*, (2007), **102**(1),013517.
- [262] F. M. F. DE GROOT, M. GRIONI, J. C. FUGGLE, J. GHIJSEN, G. A. SAWATZKY, Y H. PETERSEN. **Oxygen O 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides.** *Physical Review B*, (1989), **40**(8),5715–5723.
- [263] A. AMTOUT Y R. LEONELLI. **Optical properties of rutile near its fundamental band gap.** *Physical Review B*, (1995), **51**(11),6842–6851.
- [264] SEONG-GEON PARK, BLANKA MAGYARI-KÖPE, Y YOSHIO NISHI. **Electronic correlation effects in reduced rutile TiO₂ within the LDA+*U* method.** *Physical Review B*, (2010), **82**(11),115109.
- [265] ANDREI MALASHEVICH, MANISH JAIN, Y STEVEN G. LOUIE. **First-principles DFT+*GW* study of oxygen vacancies in rutile TiO₂.** *Physical Review B*, (2014), **89**(7),075205.
- [266] QINGHE YU, LEI JIN, Y CHUNGEN ZHOU. ***Ab initio* study of electronic structures and absorption properties of pure and Fe³⁺ doped anatase TiO₂.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (2011), **95**,2322–2326.
- [267] C. PARKS CHENEY, P. VILMERCATI, E. W. MARTIN, M. CHIODI, L. GAVIOLI, M. REGMI, G. ERES, T. A. CALLCOTT, H. H. WEITERING, Y N. MANNELLA. **Origins of Electronic Band Gap Reduction in Cr/N Codedoped TiO₂.** *Physical Review Letters*, (2014), **112**(3),036404.
- [268] ROKYEON KIM, SUYEON CHO, WON-GOO PARK, DEOK-YONG CHO, SE-JUNG OH, ROMUALD SAINT-MARTIN, PATRICK BERTHET, JE-GEUN PARK, Y JAEJUN YU. **Charge and magnetic states of rutile TiO₂ doped with Cr ions.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2014), **26**(14),146003.
- [269] YUKITO TANABE Y SATORU SUGANO. **On the Absorption Spectra of Complex Ions II.** *Journal of the Physical Society of Japan*, (1954), **9**(5),766–779.
- [270] T. MIZOKAWA, H. NAMATAME, A. FUJIMORI, K. AKEYAMA, H. KONDOH, H. KURODA, Y N. KOSUGI. **Origin of the band gap in the negative charge-transfer-energy compound NaCuO₂.** *Physical Review Letters*, (1991), **67**(12),1638–1641.